Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Simulação Computacional de Propriedades Dinâmicas de Heteroestruturas Semicondutoras

Thiago Luiz Chaves de Melo

Orientadora: Profa. Dra. Euzi Conceição Fernandes da Silva

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Lucy V. C. Assali - Presidente da banca em substituição à orientadora (IFUSP)

Prof. Dr. Ronaldo Rodrigues Pelá (ITA)

Prof. Dr. Sandro Martini (Universidade São Judas Tadeu)

São Paulo

2018

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Melo, Thiago Luiz Chaves de

Simulação computacional de propriedades dinâmicas de heteroestruturas semicondutoras. São Paulo, 2018.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. de Física dos Materiais e Mecânica.

Orientador: Profa. Dra. Euzi Conceição Fernandes da Silva.

Área de Concentração: Materiais Semicondutores – Heteroestruturas Semicondutoras.

Unitermos: 1. Heteroestruturas semicondutoras; 2. Fotodetectores; 3. Simulação computacional; 4. Fotocorrente; 5. Absorção.

USP/IF/SBI-084/2018

University of São Paulo
Physics Institute

Computational Simulation of Dynamical Properties of Semiconductor Heterostructures

Thiago Luiz Chaves de Melo

Supervisor: Prof. Dr. Euzi Conceição Fernandes da Silva

Dissertation submitted to the Physics Institute of the University of São Paulo in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science.

Examining Committee:

Prof. Dr. Lucy V. C. Assali - Committee President substituting the Supervisor (IFUSP)

Prof. Dr. Ronaldo Rodrigues Pelá (ITA)

Prof. Dr. Sandro Martini (São Judas Tadeu University)

São Paulo

2018

Dedico este trabalho à minha família.

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar a minha amiga Euzi por ter me dado uma oportunidade lá no início, em 2012, quando eu ainda estava na graduação e era o mais improvável dos alunos deste instituto. Em segundo lugar agradeço a minha orientadora Profa. Dra. Euzi Conceição Fernandes de Silva, por ter me ensinado praticamente tudo o que sei sobre ciência e muito do que sei sobre a vida. Agradeço acima de tudo por sua paciência e dedicação.

Agradeço a minha esposa Camila Takemoto Bertolini por sempre estar ao meu lado em todos os momentos destes (até aqui) 12 anos juntos e por me ajudar a ser uma pessoa melhor dia após dia.

Agradeço a Profa. Dra. Lucy V. C. Assali por ter sido presidente da banda em substituição à minha orientadora e por ter me ajudado na reta final com as correções.

Agradeço a todos os meus amigos do Instituto de Física da USP que contribuíram das mais variadas formas para minha formação não só acadêmica, mas como cidadão.

Agradeço ao apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) sem o qual este trabalho levaria muito mais tempo para se concluir.

"*Quem cede ganha.*"

Luis Carlos de Melo,

meu pai.

Resumo

Neste trabalho desenvolvemos rotinas computacionais em Python para o cálculo de propriedades dinâmicas (espectros de fotocorrente e absorção) de heteroestruturas semicondutoras baseadas em Dinâmica Quântica. Em uma primeira etapa do desenvolvimento do projeto, a formulação baseada na evolução temporal das soluções da equação de Schrödinger dependente do tempo foi aplicada a sistemas com soluções analíticas conhecidas ou com resultados já reportados na literatura. Devido à excelente concordância entre nossos dados e aqueles já conhecidos, em uma etapa seguinte, foram calculadas as energias de transição observadas em espectros de fotoluminescência para poços quânticos de InGaAs/GaAs, crescidos por MBE, levando-se em conta os efeitos de tensão e segregação de átomos de índio. Na continuidade do projeto, especial atenção foi dada ao desenvolvimento de estratégias para calcular os espectros de absorção e fotocorrente para dispositivos do Estado Sólido. O conjunto de resultados apresentados neste trabalho demonstra que a metodologia desenvolvida é precisa e pode ser utilizada com baixo custo computacional para o modelamento de heteroestruturas semicondutoras mais complexas, que servem de base para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos.

Palavras-chaves: dinâmica quântica. fotocorrente. espectro de absorção. heteroestruturas semicondutoras. segregação de átomos de índio.

Abstract

In this work we developed computational routines in Python for the calculation of the dynamic properties (spectrum of photocurrent and absorption) of semiconductor heterostructures based on Quantum Dynamics Theory. In a first stage of the development of the project the formulation based on the time evolution of the solutions of the time dependent Schrödinger equation was applied to systems with known analytical solutions or results already reported in the literature. Due to the excellent agreement between our data and those already known, in the next stage the transition energies observed in photoluminescence spectra for InGaAs/GaAs quantum wells, grown by MBE, were calculated taking into account the effects of stress and segregation of indium atoms. In the continuity of the project, special attention was given to the development of strategies to calculate absorption and photocurrent spectra for solid state devices. The set of results presented in this work demonstrates that the methodology developed is accurate and can be used with low computational cost for the modeling of more complex semiconductor heterostructures, which are used for the development of optoelectronic devices.

Key-words: quantum dynamics. photocurrent. absorption spectra. semiconductor heterostructures. indium atoms segregation.

Lista de abreviaturas e siglas

Al	Alumínio	HS	Heteroestrutura	Semi-condutora
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	Arseneto de gálio alumínio com fração x de alumínio e $1 - x$ de gálio	In	Índio	
AlAs	Arseneto de alumínio	InAs	Arseneto de índio	
As	Arsênio	InGaAs	Arseneto de gálio índio	
CBE	<i>Chemical Beam Epitaxy</i>	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	Arseneto de gálio índio com fração x de índio e $1 - x$ de gálio	
CBO	<i>Conduction Band Offset</i>	ITP	Propagação em Tempo Imaginário, do inglês <i>Imaginary Time Propagation</i>	
DFT	Transformada Discreta de Fourier, do inglês <i>Discrete Fourier Transform</i>	MBE	<i>Molecular Beam Epitaxy</i>	
ESDT	Equação de Schrödinger Dependente do Tempo	MOCVD	<i>Metalorganic Chemical Vapour Deposition</i>	
ESIT	Equação de Schrödinger Independente do Tempo	RHEED	<i>Reflection High-Energy Electron Diffraction</i>	
FFT	Transformada Rápida de Fourier, do inglês <i>Fast Fourier Transform</i>	SI	Sistema Internacional	
Ga	Gálio	UA	Unidades Atômicas	
GaAs	Arseneto de gálio	VBO	<i>Valence Band Offset</i>	

Sumário

1	Introdução	13
2	Dinâmica Quântica	15
2.1	Evolução Temporal	15
2.2	A Equação de Schrödinger Independente do Tempo	17
2.3	Propriedades	20
2.3.1	Fotocorrente	21
2.3.2	Absorção Intersubbanda	22
2.3.2.1	Interação Radiação-Matéria	24
2.3.2.2	Espectro de Absorção	26
3	Heteroestruturas Semicondutoras	31
3.1	Aproximação da Massa Efetiva em Materiais Semicondutores	32
3.2	Poços Quânticos Crescidos por MBE	36
4	Modelagem Numérica da Equação de Schrödinger	39
4.1	Método das Diferenças Finitas	39
4.1.1	Métodos de Runge-Kutta	41
4.1.2	Método de Crank-Nicolson	43
4.1.3	Estabilidade	44
4.1.4	Massa Efetiva com Dependência Espacial	45
4.2	O Método Pseudo-Espectral	46
4.2.1	Etapas para Evolução Temporal	48
4.2.2	Discretização do Espaço e Função de Onda Inicial	49
4.2.3	Transformada Discreta de Fourier	50
4.3	Cálculo de Autovalores e Autovetores	52
4.3.1	Evolução em Tempo Imaginário: Função de Onda do Estado Fundamental	52
4.3.2	O Método da Iteração Inversa	53
5	Validação dos Métodos Numéricos Através de Problemas com Solução Conhecida	55
5.1	Evolução Temporal: Pacote de Onda Plana	55
5.2	Cálculo de Níveis de Energia: Oscilador Harmônico Quântico	61
5.3	Cálculo de Níveis de Energia: Poço Quântico	64
5.4	Cálculo de Níveis de Energia: Poço Duplo Assimétrico	68

5.5	Fotocorrente e Absorção em Poço Quântico de GaAs com Barreiras de AlGaAs	70
6	Efeitos da Tensão e Segregação do Índio (In) em Poços Quânticos de InGaAs/GaAs	77
6.1	Influência da Tensão Elástica	77
6.2	Parâmetros e Ilustração das Correções Induzidas pela Tensão	79
6.3	Segregação de In em Poços de InGaAs Crescidos Sobre Substratos de GaAs	81
6.4	Cálculo das Energias de Transição de PL do Poço de InGaAs/ GaAs a partir de Modelagem Numérica	83
7	Conclusão	89
	Referências	93
ANEXO A	Algoritmos	97
A.1	Evolução Temporal: Pacote de Onda Plana	97
A.2	Cálculo de Níveis de Energia: Oscilador Harmônico Quântico	104
A.3	Cálculo de Níveis de Energia: Poço Quântico	107
A.4	Cálculo de Níveis de Energia: Poço Duplo Assimétrico	115
A.5	Fotocorrente e Absorção em Poço Quântico de GaAs com Barreiras de AlGaAs	122
A.6	Efeitos da Tensão e Segregação do In em Poços Quânticos de InGaAs/GaAs	134
ANEXO B	Bibliotecas	141
B.1	Constantes	141
B.2	Database	142
B.3	Utilidades	148
B.4	Onda Plana	157
B.5	Oscilador Harmônico Quântico	165
B.6	Poço Quântico	177
B.7	Potencial do Poço com Dupla Barreira	185

1 Introdução

Os avanços na tecnologia de fabricação de materiais semicondutores permitem que atualmente construam-se dispositivos com dimensões da ordem de apenas alguns nanômetros. Desta forma, na medida em que os circuitos eletrônicos tornam-se cada vez menores, as teorias clássicas ou semi-clássicas tornam-se inadequadas para analisar as propriedades dinâmicas destes sistemas. Uma vez que as dimensões características dos dispositivos eletrônicos já são comparáveis com o comprimento de onda dos elétrons com energias da ordem de meV até uns poucos eV, os cálculos teóricos das propriedades dinâmicas devem basear-se no formalismo da equação de Schrödinger dependente do tempo (ESDT), isto é, na solução da equação $i\hbar\partial\psi(\vec{r},t)/\partial t = H\psi(\vec{r},t)$.

Tradicionalmente, a Química Quântica foi a área científica que mais se dedicou ao desenvolvimento de procedimentos numéricos para a solução da ESDT para o estudo dos processos dinâmico-quânticos em átomos e moléculas. Podemos citar por exemplo os métodos baseados no *Split-Operator* [1, 2, 3], na expansão de Chebyshev [4] ou no algoritmo iterativo de Lanczos [5]. Embora precisos, estes procedimentos rigorosos são ainda limitados a sistemas moleculares com alguns poucos átomos.

Recentemente, dados os progressos da nanotecnologia na área dos materiais semicondutores, estes métodos da Química Quântica estão também sendo adaptados para o estudo da resposta temporal dos dispositivos do Estado Sólido contendo poços, fios ou pontos quânticos. Estas simulações são importantes para a análise do desempenho dos dispositivos porque são flexíveis e menos dispendiosas do que as experiências. Elas também são importantes para projetar e caracterizar as novas gerações de dispositivos eletrônicos e este é o objetivo do presente projeto. Damos início à implantação deste tipo de cálculo em nosso grupo de pesquisa com a intenção de estudar diferentes processos dinâmicos nos dispositivos semicondutores em desenvolvimento no Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS) do IFUSP. Estamos interessados no cálculo do espectro de absorção, na fotocorrente, na corrente no escuro, na corrente de tunelamento, entre outros processos dinâmicos em heteroestruturas semicondutoras, que representam características importantes para o aprimoramento do desempenho de vários dispositivos do Estado Sólido em desenvolvimento no LNMS.

Assim sendo, nesta dissertação, avaliamos abordagens numéricas para lidar com o problema de simular o comportamento de dispositivos do Estado Sólido. Em especial, objetivamos o cálculo dos níveis de energia quantizados que surgem dentro destes dispositivos, bem como a corrente elétrica resultante devida a absorção de fótons, também chamada de fotocorrente, e o cálculo de espectros de absorção.

Esta dissertação foi dividida em 7 capítulos. No Capítulo 2 apresentamos os conceitos de Mecânica Quântica que direcionam e fundamentam a compreensão dos resultados numéricos obtidos no restante do trabalho. No Capítulo 3 descrevemos algumas características de poços quânticos de materiais semicondutores. No Capítulo 4 apresentamos métodos numéricos utilizados no cálculo de autovalores e autovetores, bem como métodos para evolução temporal de sistemas quânticos unidimensionais. No Capítulo 5 aplicamos os métodos expostos no Capítulo 4 a sistemas com solução analítica como o oscilador harmônico simples e o poço quadrado finito. Também comparamos nossos resultados com outros trabalhos reportados na literatura.[1, 6] No Capítulo 6 aplicamos os métodos numéricos para o cálculo dos níveis de energia de uma amostra contendo vários poços de InGaAs/GaAs crescida no sistema de MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) do LNMS. No Capítulo 7 apresentamos nossas conclusões. Para finalizar, incluímos nos anexos os códigos computacionais desenvolvidos para todos os sistemas analisados. Também é possível acessar os códigos através do endereço <https://github.com/thiagolcmelo/mestrado>. O intuito é deixar estes programas documentados para todos que têm interesse neste tipo de cálculo, em especial para os integrantes do LNMS.

2 Dinâmica Quântica

A proposta de nosso trabalho contempla o cálculo de grandezas físicas importantes para a caracterização e melhoria do desempenho de dispositivos semicondutores. Nossa intenção é investigar heteroestruturas semicondutoras destinadas à produção de fotodetectores de radiação que operam na faixa de comprimentos de onda de 2 a 20 μm . Duas propriedades físicas de grande importância para o desempenho dos fotodetectores são a fotocorrente e a absorção, pois estão relacionadas com a eficiência e com a faixa de operação destes dispositivos. Tanto uma quanto a outra podem ser obtidas através do conhecimento dos níveis quânticos de confinamento e da forma como eles se modificam no tempo sob ação de uma força externa, como a aplicação de um campo eletromagnético.

As dimensões típicas com as quais iremos lidar serão da ordem de algumas centenas de angstroms, muito menores do que o comprimento de onda da radiação que nos interessa, regime conhecido como mesoscópico.[7] Assim sendo, a formulação teórica adequada para a descrição destes dispositivos, devido às suas dimensões, requer o uso da Mecânica Quântica e da Dinâmica Quântica para o cálculo de suas propriedades dinâmicas. Nesse regime, ocorre quantização em pelo menos uma das dimensões do sistema.

Neste capítulo introduzimos alguns procedimentos e resultados provenientes da Teoria Quântica que nos serão úteis nos capítulos subsequentes. Apresentamos alguns fenômenos gerais relacionados à evolução temporal de estados quânticos e particularizamos estes fenômenos para o espaço das coordenadas. Na sequência, apresentamos os procedimentos relacionados ao cálculo das propriedades físicas que estamos interessados.

2.1 Evolução Temporal

Um único elétron dentro de uma heteroestrutura semicondutora pode ser descrito por um vetor $|\Psi; t\rangle$ do espaço de Hilbert de dimensão infinita que representa o sistema. Por hora vamos deixar de lado que $|\Psi; t\rangle$ descreve um elétron e vamos fazer algumas considerações puramente algébricas a respeito deste objeto, ao qual iremos nos referir como **estado**.

A forma como o estado $|\Psi; t\rangle$ evolui no tempo, de um instante inicial t_i até um instante final t_f , pode ser expressa através da ação de um operador unitário $\mathbf{U}(t_f, t_i)$ sobre o estado no instante t_i

$$|\Psi; t_f\rangle = \mathbf{U}(t_f, t_i) |\Psi; t_i\rangle. \quad (2.1)$$

No limite em que $t_f \rightarrow t_i$, o operador $\mathbf{U}(t_f, t_i)$ deve ser reduzido à identidade a menos de

uma fase, ou seja

$$\lim_{dt \rightarrow 0} \mathbf{U}(t_i + dt, t_i) = e^{-i\mathbf{\Omega}dt} = \mathbb{1} - i\mathbf{\Omega}dt + \mathcal{O}(dt^2), \quad (2.2)$$

onde $\mathbf{\Omega}$ é um operador hermitiano que pode ter dependência temporal ¹. Uma das vantagens de o operador $\mathbf{U}(t_f, t_i)$ ser unitário é que seu operador adjunto $\mathbf{U}^\dagger(t_f, t_i)$ retrocede ou involui o estado do instante t_f até o instante t_i

$$|\Psi; t_i\rangle = \mathbf{U}^\dagger(t_f, t_i) |\Psi; t_f\rangle = \mathbf{U}^\dagger(t_f, t_i) \mathbf{U}(t_f, t_i) |\Psi; t_i\rangle = \mathbb{1} |\Psi; t_i\rangle = |\Psi; t_i\rangle. \quad (2.3)$$

Utilizando o operador hamiltoniano $\mathbf{H}$ dividido pela constante reduzida de Planck $\hbar$ no lugar do operador $\mathbf{\Omega}$ da Eq. (2.2) é possível mostrar que o operador de evolução temporal obedece a relação [8]

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{U}(t, t_i) = \mathbf{H} \mathbf{U}(t, t_i), \quad (2.4)$$

que multiplicada em ambos os lados por $|\Psi; t_i\rangle$,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{U}(t, t_i) |\Psi; t_i\rangle = \mathbf{H} \mathbf{U}(t, t_i) |\Psi; t_i\rangle, \quad (2.5)$$

resulta na equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi; t\rangle = \mathbf{H} |\Psi; t\rangle. \quad (2.6)$$

Quando o operador hamiltoniano não possui uma dependência temporal, se escolhermos que em $t_i = 0$ o estado do sistema é dado por $|\Psi; 0\rangle$, a Eq. (2.6) possui solução da forma:

$$|\Psi; t\rangle = \exp\left(-\frac{i\mathbf{H}t}{\hbar}\right) |\Psi; 0\rangle. \quad (2.7)$$

É possível expandir $|\Psi; t\rangle$ na base $\{|n\rangle\}$ dos autovetores de $\mathbf{H}$, ou seja,

$$|\Psi; t\rangle = \mathbb{1} \exp\left(-\frac{i\mathbf{H}t}{\hbar}\right) |\Psi; 0\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n| \exp\left(-\frac{i\mathbf{H}t}{\hbar}\right) |\Psi; 0\rangle. \quad (2.8)$$

Esta expansão é interessante pois a propriedade

$$f(\mathbf{A}) = \sum_a f(a) |a\rangle \langle a|, \quad (2.9)$$

válida para um operador Hermitiano $\mathbf{A}$, com $\mathbf{A} |a\rangle = a |a\rangle$, pode ser utilizada juntamente com a completeza da base $\{|n\rangle\}$ para escrever

$$|\Psi; t\rangle = \sum_n a_n |n\rangle \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right), \quad (2.10)$$

¹ Neste caso devendo ser avaliado em $t = t_i$.

onde $a_n = \langle n | \Psi; 0 \rangle$ e $\mathbf{H} |n\rangle = E_n |n\rangle$.

A Eq. (2.10) permite escrever o estado $|\Psi; t\rangle$ na representação das coordenadas multiplicando ambos os lados por $\langle \mathbf{r} |$

$$\Psi(\mathbf{r}, t) \equiv \langle \mathbf{r} | \Psi; t \rangle = \sum_n a_n \langle \mathbf{r} | n \rangle \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right), \quad (2.11)$$

além de evidenciar que apesar de a evolução temporal ocorrer individualmente em cada um dos autovetores do operador hamiltoniano, a evolução temporal do estado $|\Psi; t\rangle$ como um todo depende de cada coeficiente $a_n = \langle n | \Psi; 0 \rangle$. A importância disso se torna mais clara quando notamos que se $|\Psi; 0\rangle$ for composto de um único autovetor $|k\rangle$, o valor esperado de qualquer observável, por exemplo $\mathbf{x}$, é independente do tempo

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x} \rangle(t) &= \langle \Psi; t | \mathbf{x} | \Psi; t \rangle = \left[\langle k | \exp\left(+\frac{iE_k t}{\hbar}\right) \right] \mathbf{x} \left[|k\rangle \exp\left(-\frac{iE_k t}{\hbar}\right) \right] \\ &= \langle k | \mathbf{x} | k \rangle = \langle \Psi; 0 | \mathbf{x} | \Psi; 0 \rangle = \langle \mathbf{x} \rangle(0), \end{aligned} \quad (2.12)$$

ao passo que qualquer combinação do tipo $|\Psi; 0\rangle = a_i |i\rangle + a_j |j\rangle$ já implica a existência de uma dinâmica

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x} \rangle(t) &= \left[a_i^* \langle i | e^{\frac{iE_i t}{\hbar}} + a_j^* \langle j | e^{\frac{iE_j t}{\hbar}} \right] \mathbf{x} \left[a_i |i\rangle e^{-\frac{iE_i t}{\hbar}} + a_j |j\rangle e^{-\frac{iE_j t}{\hbar}} \right] \\ &= |a_i|^2 \langle i | \mathbf{x} | i \rangle + a_i^* a_j \langle i | \mathbf{x} | j \rangle e^{-i\omega_{ij} t} + a_i a_j^* \langle j | \mathbf{x} | i \rangle e^{i\omega_{ij} t} + |a_j|^2 \langle j | \mathbf{x} | j \rangle \end{aligned} \quad (2.13)$$

dependente do valor de $\omega_{ij} = (E_i - E_j)/\hbar$.

A expansão de um estado nos autovetores do hamiltoniano do sistema leva a uma forma muito eficiente de obter a evolução temporal, dada pela Eq. (2.10), que recebe o nome de propagação espectral.[9] Entretanto, quando o hamiltoniano é dependente do tempo, existe energia entrando e/ou saindo do sistema, de modo que a Eq. (2.7) deixa de ser válida, juntamente com a Eq. (2.10).

Nos próximos capítulos utilizaremos técnicas que nos permitem tratar hamiltonianos com dependência temporal de forma estática para pequenos intervalos de tempo, desde que algumas condições sejam obedecidas, como por exemplo a Eq. (4.41). O importante a ser observado aqui é que quase sempre estaremos evoluindo **implicitamente** e **individualmente** cada autovetor que faz parte da combinação linear que compõe o estado quântico em questão.

2.2 A Equação de Schrödinger Independente do Tempo

A evolução temporal do estado quântico $|\Psi; t\rangle$ na representação das coordenadas $\Psi(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{r} | \Psi; t \rangle$ de uma partícula de massa m precisa satisfazer a ESDT:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H} \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (2.14)$$

onde o operador hamiltoniano $\mathbf{H}$ é a soma dos operadores energia potencial $\mathbf{V}(\mathbf{r}, t)$ e energia cinética $\mathbf{T}$ da partícula:

$$\mathbf{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2. \quad (2.15)$$

A solução da Eq. (2.14) dá a função de onda $\Psi(\mathbf{r}, t)$ que carrega toda a informação sobre a distribuição probabilística do sistema e encontrá-la é uma tarefa fundamental na Mecânica Quântica.

Vamos daqui em diante nos limitar ao tratamento de $\Psi(\mathbf{r}, t)$ somente na direção z , nos valendo do método da separação de variáveis que nos permite escolher soluções do tipo $\Psi(\mathbf{r}, t) = X(x, t)Y(y, t)Z(z, t)$ e definindo $\Psi(z, t) \equiv Z(z, t)$. Devido a esta escolha, o operador de energia cinética passa a ser somente

$$\mathbf{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (2.16)$$

A ligação entre $\Psi(z, t)$ e a probabilidade por unidade de comprimento ou densidade de probabilidade $P(z, t)$ foi proposta por Born (1926) através do postulado:[10]

Se é feita, no instante t , uma medida para se localizar a partícula associada à função de onda $\Psi(z, t)$, então a probabilidade $P(z, t)$ de que a partícula seja encontrada entre z e $z + dz$ é dada por:

$$P(z, t)dz = \Psi^*(z, t)\Psi(z, t) \quad (2.17)$$

onde o símbolo $\Psi^*(z, t)$ representa a função complexo conjugado de $\Psi(z, t)$. É claro que devemos ter

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(z, t)\Psi(z, t)dz = 1 \quad (2.18)$$

uma vez que esta integral representa a probabilidade total de que a partícula associada à função de onda $\Psi(z, t)$ esteja em algum lugar do eixo dos z , no instante t , para todos os valores de t . Em outras palavras, as funções de onda devem ser normalizadas.

Para uma partícula movimentando-se na presença de um potencial independente do tempo, $\mathbf{V} = \mathbf{V}(z)$, uma técnica comum para a solução da equação de Schrödinger (2.14) consiste em procurar soluções da forma

$$\Psi(z, t) = \psi(z)\phi(t), \quad (2.19)$$

que são um produto de uma função $\psi(z)$ que depende só da posição z por uma função $\phi(t)$ que depende só do tempo t . Substituindo a relação (2.19) em (2.14) resulta:

$$i\hbar \psi(z) \frac{\partial}{\partial t} \phi(t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \phi(t) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) + V(z) \psi(z) \phi(t) \quad (2.20)$$

Dividindo a expressão (2.20) por $\Psi(z, t)$ obtemos uma equação cujo lado esquerdo depende apenas do tempo e o lado direito depende apenas da coordenada espacial:

$$i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{\partial}{\partial t} \phi(t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(z)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) + V(z). \quad (2.21)$$

Essa igualdade só pode ser verdadeira se ambos os lados forem constantes. Assim, é possível separar a Eq. (2.21) nas Eqs. (2.22) e (2.23), que são acopladas através da constante E :

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi(t) = -\frac{iE}{\hbar} \phi(t) \quad (2.22)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) + V(z) \psi(z) = E \psi(z). \quad (2.23)$$

Embora a Eq. (2.22) tenha uma solução simples para todo E ,

$$\phi(t) = A \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right), \quad (2.24)$$

a solução da Eq. (2.23), conhecida como equação de Schrödinger independente do tempo (ESIT), dependerá da forma do potencial.

Como a Eq. (2.23) é linear, se $\psi_1(z)$ e $\psi_2(z)$ forem soluções, qualquer combinação linear destas duas funções também será uma solução válida. Em particular, é possível encontrar uma base de funções ortogonais $\{\psi_n(z)\}$ que sejam soluções da Eq. (2.23) para um conjunto de constantes $\{E_n\}$, de forma que qualquer solução $\psi(z)$ pode ser escrita como:

$$\psi(z) = \sum_n c_n \psi_n(z), \quad (2.25)$$

onde $c_n = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(z) \psi(z) dz$ são constantes complexas. As funções $\psi_n(z)$ e os valores E_n são chamados autofunções e autoenergias do hamiltoniano $\mathbf{H}$, respectivamente.

Se um sistema for caracterizado por uma autofunção $\psi_n(z)$, podemos escrever a solução da equação de Schrödinger (Eq. (2.14)) que descreve a evolução deste sistema como:

$$\psi_n(z, t) = \psi_n(z) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}. \quad (2.26)$$

Estados como os descritos em (2.26) são chamados estacionários, pois a densidade de probabilidade de posição, $|\Psi(z, t)|^2$, é independente do tempo:

$$|\psi_n(z, t)|^2 = (\psi_n(z) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t})^* (\psi_n(z) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}) = |\psi_n(z)|^2, \quad (2.27)$$

pois $|e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}|^2 = 1$. Observe que o estado descrito pela função de onda dada em (2.26) é apenas uma solução particular da Eq. (2.14). De fato, é possível encontrar um conjunto completo e ortonormal de funções $\{\psi_n(z)\}$ que são soluções de (2.23) para as constantes $\{E_n\}$.

A solução geral para a ESDT, Eq. (2.14), quando o potencial não depende do tempo, pode ser expressa como:

$$\Psi(z, t) = \sum_n c_n \psi_n(z) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}. \quad (2.28)$$

Aqui vale ressaltar a total equivalência entre as equações (2.11) e (2.28). A primeira foi obtida apenas trabalhando a ação do operador de evolução temporal sobre um estado qualquer do espaço de Hilbert de $\mathbf{H}$ projetado na representação das coordenadas, enquanto que a segunda foi obtida resolvendo a ESDT para a função de onda do estado já projetado na representação das coordenadas desde o início. Esta equivalência entre a solução da ESDT e a ação de um operador de evolução será explorada bastante frequentemente no decorrer dos próximos capítulos.

Como vemos, a evolução de um sistema quântico para um hamiltoniano que não depende do tempo é feita, normalmente, resolvendo-se a ESIT $\mathbf{H}\psi(z) = E\psi(z)$ onde procuramos os pares $(\{E_n\}, \{\psi_n(z)\})$ que descrevem estados estacionários do sistema. Encontrar os estados estacionários de um sistema quântico não é tarefa elementar e constitui problema central na Mecânica Quântica. Exceto para alguns potenciais com formas específicas, que têm soluções analíticas, para a grande maioria dos potenciais de interesse deve-se utilizar métodos numéricos para a determinação das autoenergias e dos autoestados da ESIT. A maneira mais comum de abordar este problema numérico seria diagonalizar diretamente o hamiltoniano ao selecionar um número relevante de funções necessárias para expandir com precisão as soluções. No entanto, as técnicas de diagonalização direta são muito exigentes computacionalmente, especialmente para sistemas grandes, ou com geometrias complexas. Uma das alternativas é desenvolver abordagens numéricas para resolver a equação de Schrödinger diretamente, sem a expansão em estados estacionários.

É importante notar também que quando $\mathbf{V}(z, t)$ é dependente do tempo, as equações (2.11) e (2.28) não são mais válidas. No Capítulo 4 descrevemos alguns métodos numéricos que nos permitem encontrar as autofunções e autoenergias de $\mathbf{H}$ para qualquer potencial, mesmo que dependente do tempo.

2.3 Propriedades

Nesta seção apresentaremos a formulação utilizada para o cálculo da fotocorrente induzida por um campo elétrico variável no tempo em heteroestruturas semicondutoras e também a teoria usada no cálculo do espectro de absorção de fótons por elétrons confinados nos estados ligados nestas heteroestruturas.[6, 11]

2.3.1 Fotocorrente

Por fotocorrente, nos referimos à corrente elétrica que pode surgir em um dispositivo em razão da incidência de fótons. Por exemplo, elétrons confinados em poços quânticos podem gerar corrente elétrica caso absorvam fótons com energia suficientemente grande para ultrapassarem as barreiras, como exemplificado na Figura 1. Note que uma diferença de potencial tem o papel de curvar a banda de condução, fornecendo um viés para a direção na qual o elétron irá se deslocar.[6]

Figura 1: Ideia simplificada de como a absorção de um fóton excita um elétron confinado em um poço quântico no nível n_1 para um estado de condução no contínuo.

O ponto de partida para o cálculo desta fotocorrente é a equação da conservação de carga do eletromagnetismo

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \mathbf{J}, \quad (2.29)$$

onde ρ é a densidade de carga e $\mathbf{J}$ é a densidade de corrente.

Se um elétron estiver no estado (normalizado) $\Psi(\mathbf{r}, t)$, a probabilidade de encontrá-lo em um volume $d^3\mathbf{r}$ ao redor do ponto $\mathbf{r}$ é dada por $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3\mathbf{r}$. Sendo $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ a densidade de probabilidade *espacial*, então a densidade de carga é $\rho = -e|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$, onde e é a magnitude da carga elétrica elementar. De fato, para um elétron de carga $-e$ devemos ter

$$-e = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r} (-e|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2) = -e \int d^3\mathbf{r} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = -e \quad (2.30)$$

Utilizando a E. (2.29) juntamente com a ESDT, Eq. (2.14), vemos que

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \rho}{\partial t} &= -e \frac{\partial |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2}{\partial t} = -e \frac{\partial \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \\
&= -e \left(\Psi(\mathbf{r}, t) \frac{\partial \Psi^*(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \Psi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right) \\
&= -e \left[\Psi(\mathbf{r}, t) \left(-\frac{1}{i\hbar} \mathbf{H} \Psi^*(\mathbf{r}, t) \right) - \Psi^*(\mathbf{r}, t) \left(\frac{1}{i\hbar} \mathbf{H} \Psi(\mathbf{r}, t) \right) \right] \\
&= \frac{e}{i\hbar} [\Psi(\mathbf{r}, t) (\mathbf{T} + \mathbf{V}(\mathbf{r}, t)) \Psi^*(\mathbf{r}, t) - \Psi^*(\mathbf{r}, t) (\mathbf{T} + \mathbf{V}(\mathbf{r}, t)) \Psi(\mathbf{r}, t)].
\end{aligned} \tag{2.31}$$

Como estamos na representação das coordenadas tanto $\Psi(\mathbf{r}, t)$ quanto $\Psi^*(\mathbf{r}, t)$ comutam com $\mathbf{V}(\mathbf{r}, t)$, portanto

$$\Psi(\mathbf{r}, t) \mathbf{V}(\mathbf{r}, t) \Psi^*(\mathbf{r}, t) - \Psi^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{V}(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) = 0. \tag{2.32}$$

Utilizando o operador de energia cinética para uma partícula de massa efetiva com dependência espacial, Eq. (3.9), temos

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \rho}{\partial t} &= -\frac{e\hbar}{2i} \left[\Psi(\mathbf{r}, t) \left(\vec{\nabla} \left(\frac{1}{m^*(\mathbf{r})} \vec{\nabla} \right) \right) \Psi^*(\mathbf{r}, t) - \Psi^*(\mathbf{r}, t) \left(\vec{\nabla} \left(\frac{1}{m^*(\mathbf{r})} \vec{\nabla} \right) \right) \Psi(\mathbf{r}, t) \right] \\
&= -\frac{e\hbar}{2i} \left[\Psi(\mathbf{r}, t) \left(\vec{\nabla} \left(\frac{1}{m^*(\mathbf{r})} \right) \vec{\nabla} \Psi^*(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{m^*(\mathbf{r})} \vec{\nabla}^2 \Psi^*(\mathbf{r}, t) \right) \right] \\
&\quad + \frac{e\hbar}{2i} \left[\Psi^*(\mathbf{r}, t) \left(\vec{\nabla} \left(\frac{1}{m^*(\mathbf{r})} \right) \vec{\nabla} \Psi(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{m^*(\mathbf{r})} \vec{\nabla}^2 \Psi(\mathbf{r}, t) \right) \right] \\
&= -\vec{\nabla} \cdot \left[\frac{e\hbar}{2im^*(\mathbf{r})} (\Psi(\mathbf{r}, t) \vec{\nabla} \Psi^*(\mathbf{r}, t) - \Psi^*(\mathbf{r}, t) \vec{\nabla} \Psi(\mathbf{r}, t)) \right] = -\vec{\nabla} \cdot \mathbf{J},
\end{aligned} \tag{2.33}$$

e podemos identificar

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{e\hbar}{2im^*(\mathbf{r})} [\Psi(\mathbf{r}, t) \vec{\nabla} \Psi^*(\mathbf{r}, t) - \Psi^*(\mathbf{r}, t) \vec{\nabla} \Psi(\mathbf{r}, t)]. \tag{2.34}$$

A Eq. (2.34) é desenvolvida nos textos de Mecânica Quântica para uma partícula de massa m invariante no espaço.[8, 11, 12] Aqui nós mostramos que ela é válida mesmo para um massa que varia no espaço e que esta dependência não modifica a estrutura da expressão; tomamos apenas a liberdade de não fazer $e = 1$. [12]

Como estamos interessados em sistemas unidimensionais, iremos particularizar o problema para uma dimensão. Assim sendo, se conhecermos o estado $\Psi(z, t)$ ao longo de um intervalo de tempo T podemos estimar a fotocorrente I entre dois pontos z_1 e z_2 como sendo [6]

$$I = \frac{1}{T} \int_0^T dt [J(z_2, t) - J(z_1, t)]. \tag{2.35}$$

2.3.2 Absorção Intersubbanda

Para o cálculo do coeficiente de absorção em heteroestruturas semicondutoras, mais especificamente em poços quânticos, devemos descrever a propagação de uma onda

eletromagnética no material semiconductor e distinguir quais são as formas que um elétron no semiconductor pode absorver um fóton da onda eletromagnética. As transições fotônicas possíveis estão representadas na Figura 2:

1. Transições interbandas que ocorrem entre a banda de condução e a banda de valência e envolvem dois tipos de portadores (eles são bipolares), elétrons e buracos. Neste caso, a energia da transição é a energia do *gap* mais as energias de confinamento dos elétrons e buracos menos a energia de ligação do éxciton.
2. Transições intrabandas que acontecem dentro da banda de condução ou de valência e envolvem apenas um tipo de portador (a transição é unipolar). Nos poços quânticos existem subbandas dentro da banda de condução ou da banda de valência. Transições intrabandas nessas estruturas entre duas subbandas são chamadas **transições intersubbandas**. Observe que outro tipo de transição intrabanda pode ocorrer que envolve as transições de um portador de uma subbanda para a mesma subbanda com absorção de um fóton e emissão de um fônon (conservação de momento).

Nesta subseção apresentamos o formalismo para o cálculo do coeficiente de absorção intersubbanda em poços quânticos. Para obter a equação Schrödinger para uma partícula carregada em um campo eletromagnético externo, primeiro examinaremos a hamiltoniana clássica de uma partícula carregada em um campo eletromagnético. Em seguida, apresentamos o formalismo baseado em dinâmica quântica que nos permite calcular o coeficiente de absorção intersubbanda.

Figura 2: Representação das transições interbandas e intrasubbandas em poços quânticos. E_i^e (E_i^{hh}) indicam as energias dos elétrons (buracos) confinados no poço quântico.

2.3.2.1 Interação Radiação-Matéria

A hamiltoniana clássica de uma partícula de carga q e massa m na presença de campos elétrico $\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}, t)$ e magnético $\vec{\mathbf{B}}(\vec{\mathbf{r}}, t)$ externos e de um potencial externo $V(\vec{\mathbf{r}})$, que não é relacionado com o campo eletromagnético externo, é dada por:[13]

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2m} \left[\vec{\mathbf{p}} - \frac{q\vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}}, t)}{c} \right]^2 + q\Phi + V(\vec{\mathbf{r}}) \quad (2.36)$$

onde o potencial elétrico $\Phi(\vec{\mathbf{r}}, t)$ e o potencial vetor $\vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}}, t)$ estão relacionados com os campos elétrico e magnético pelas relações:

$$\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}, t) = -\vec{\nabla}\Phi(\vec{\mathbf{r}}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}}, t)}{\partial t} \quad (\text{CGS}) \quad (2.37)$$

$$\vec{\mathbf{B}}(\vec{\mathbf{r}}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}}, t) \quad (\text{CGS}) \quad (2.38)$$

Na representação das coordenadas, identificamos o momento $\vec{\mathbf{p}}$ com o operador diferencial $-i\hbar\vec{\nabla}$. Como estamos interessados nas transições na banda de condução, temos que utilizar $q = -e$ onde e é a magnitude da carga elementar. Desta forma, a equação de Schrödinger será dada por:

$$\frac{1}{2m} \left[-i\hbar\vec{\nabla} + \frac{e\vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}}, t)}{c} \right]^2 \Psi(\vec{\mathbf{r}}, t) - e\Phi(\vec{\mathbf{r}}, t)\Psi(\vec{\mathbf{r}}, t) + V(\vec{\mathbf{r}})\Psi(\vec{\mathbf{r}}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{\mathbf{r}}, t)}{\partial t} \quad (2.39)$$

A expressão (2.39) pode ser expandida como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \Psi - \frac{ie\hbar}{2mc} \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\nabla} \Psi - \frac{ie\hbar}{2mc} \vec{\nabla} \cdot (\vec{\mathbf{A}}\Psi) + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{\mathbf{A}}^2 \Psi - e\Phi\Psi + V\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.40)$$

onde omitimos os argumentos nas coordenadas $(\vec{\mathbf{r}}, t)$, nos potenciais e na função de onda Ψ . Podemos simplificar a expressão anterior escolhendo o *gauge de Coulomb* ($\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{A}} = 0$ e $\Phi = 0$), que leva à igualdade $\vec{\nabla} \cdot (\vec{\mathbf{A}}\Psi) = \Psi(\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{A}}) + \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\nabla} \Psi = \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\nabla} \Psi$. Também desconsideramos termos não lineares em $\vec{\mathbf{A}}$, o que se justifica para campos com baixa intensidade, de modo que a equação de Schrödinger reduz-se à:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V \right] \Psi - \frac{ie\hbar}{mc} \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\nabla} \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (2.41)$$

Vamos assumir que o campo elétrico da onda eletromagnética, que se propaga como onda plana no material com índice de refração n , caracterizado pela frequência angular ω e pelo vetor de onda $\vec{\mathbf{k}}$ ($|\vec{\mathbf{k}}| = \frac{n\omega}{c}$), seja escrito como

$$\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}, t) = E\vec{\epsilon}\cos(\omega t - \vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}}), \quad (2.42)$$

sendo $\vec{\epsilon}$ o vetor polarização (suposto linear), que é perpendicular ao vetor $\vec{\mathbf{k}}$. Com esta escolha, o potencial vetor que satisfaz a Eq. (2.37) é dado por:

$$\vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}}, t) = -\frac{\vec{\epsilon}cE}{2i\omega} \left\{ \exp[i(\omega t - \vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}})] - \exp[-i(\omega t - \vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}})] \right\} \quad (2.43)$$

O comprimento de onda da radiação infravermelha que nos interessa (no intervalo de $0,8 \mu\text{m}$ e $1000 \mu\text{m}$) é bem maior que a extensão das autofunções nos poços quânticos (que têm largura da ordem de dezenas de angstroms). Assim, pode considerar-se que o campo elétrico é constante no espaço, aproximação esta conhecida como **aproximação de dipolo elétrico**. Isso significa adotar $\vec{\mathbf{k}} = 0$. Com isso o potencial vetor será dado por:

$$\vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}}, t) = -\frac{\vec{\epsilon}cE}{2i\omega} \{\exp[i\omega t] - \exp[-i\omega t]\} \quad (2.44)$$

Substituindo a expressão do potencial vetor na equação de Schrödinger (Eq. 2.41) resulta:

$$\mathbf{H}_0\Psi + \mathbf{V}_{\text{EM}}(t)\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (2.45)$$

onde

$$\mathbf{H}_0 = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V \right] \quad (2.46)$$

e

$$\mathbf{V}_{\text{EM}}(t) = -\frac{ie\hbar}{mc}\vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\nabla} = \frac{e}{mc}\vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{p}} = -\frac{eE}{2im\omega} \{e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}\} \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mathbf{p}}. \quad (2.47)$$

Podemos escrever operador hamiltoniano da Eq. (2.46) como:

$$\mathbf{H}_0 = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\vec{\mathbf{r}}), \quad (2.48)$$

de modo que o comutador: [8]

$$[\vec{\mathbf{r}}, \mathbf{H}_0] = \frac{1}{2m} [\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{p}}^2] = \frac{1}{2m} (\vec{\mathbf{p}} [\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{p}}] + [\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{p}}] \vec{\mathbf{p}}) = \frac{i\hbar}{m}\vec{\mathbf{p}}, \quad (2.49)$$

pois $[\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{p}}] = i\hbar$. Portanto, o momento linear pode ser escrito como:

$$\vec{\mathbf{p}} = -\frac{im}{\hbar} [\vec{\mathbf{r}}, \mathbf{H}_0] = -\frac{im}{\hbar} (\vec{\mathbf{r}}\mathbf{H}_0 - \mathbf{H}_0\vec{\mathbf{r}}). \quad (2.50)$$

Isso significa que qualquer elemento de matriz de $\mathbf{V}_{\text{EM}}(t)$ na base dos autovetores de $\mathbf{H}_0$ será da forma:

$$\begin{aligned} \langle n|\mathbf{V}_{\text{EM}}(t)|m\rangle &\propto \int d^3\vec{\mathbf{r}} \psi_n(\vec{\mathbf{r}}) (\vec{\mathbf{r}}\mathbf{H}_0 - \mathbf{H}_0\vec{\mathbf{r}}) \psi_m(\vec{\mathbf{r}}) \\ &\propto \int d^3\vec{\mathbf{r}} \psi_n(\vec{\mathbf{r}}) (\vec{\mathbf{r}}\mathbf{H}_0)\psi_m(\vec{\mathbf{r}}) - \psi_n(\vec{\mathbf{r}})(\mathbf{H}_0\vec{\mathbf{r}}) \psi_m(\vec{\mathbf{r}}) \\ &\propto \int d^3\vec{\mathbf{r}} \psi_n(\vec{\mathbf{r}}) (\vec{\mathbf{r}}E_m)\psi_m(\vec{\mathbf{r}}) - \psi_n(\vec{\mathbf{r}})(E_n\vec{\mathbf{r}}) \psi_m(\vec{\mathbf{r}}) \\ &\propto (E_m - E_n) \int d^3\vec{\mathbf{r}} \psi_n(\vec{\mathbf{r}}) (\vec{\mathbf{r}}) \psi_m(\vec{\mathbf{r}}) \\ &\propto (E_m - E_n) \langle n|\vec{\mathbf{r}}|m\rangle. \end{aligned} \quad (2.51)$$

A Eq. (2.51) nos permite reescrever $\mathbf{V}_{\text{EM}}(t)$ como:

$$\begin{aligned} \mathbf{V}_{\text{EM}}(t) &= -\frac{eE}{2im\omega} \{e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}\} \vec{\epsilon} \cdot (im\omega\vec{\mathbf{r}}) \\ &= -eE \cos(\omega t) \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mathbf{r}} = -e\vec{\mathbf{E}}(t) \cdot \vec{\mathbf{r}}, \end{aligned} \quad (2.52)$$

onde chamamos $\omega = -(E_n - E_m)/\hbar$, pois são as frequências onde ocorrem absorção.[9]

2.3.2.2 Espectro de Absorção

O espectro de absorção $\sigma(\omega)$ é a razão entre o número de fótons absorvidos $-\Delta N(\omega)$ ² e número de fótons incidentes $N(\omega)$ por unidade de área A para uma dada frequência ω .^[9] Um campo eletromagnético oscilante atuando na região de uma heteroestrutura semicondutora é uma boa forma de representar a incidência destes fótons sobre o material.

É possível considerar a atuação apenas do campo elétrico, desprezando o campo magnético³. O hamiltoniano total do sistema, utilizando as equações (2.46) e (2.52) fica então:

$$\begin{aligned}\mathbf{H} &= \mathbf{H}_0 - e\vec{\mathbf{E}}(t) \cdot \vec{\mathbf{r}} \\ &= \mathbf{H}_0 - \mathbf{E}(t) \cdot \boldsymbol{\mu}.\end{aligned}\tag{2.53}$$

sendo $\mathbf{H}_0$ um sistema com solução conhecida ($\mathbf{H}_0 |n\rangle = E_n |n\rangle$), e a carga elétrica elementar, $\mathbf{r}$ a coordenada espacial e $\vec{\mathbf{E}}(t)$ o campo elétrico oscilante. Esta escolha recebe o nome de aproximação de dipolo elétrico, sendo $\boldsymbol{\mu} = e\vec{\mathbf{r}}$ o momento de dipolo elétrico de uma única carga e .^[6, 9, 12]

Podemos ainda, escrever o hamiltoniano da Eq. (2.53) utilizando a representação diagonal: ^[9, 14]

$$\begin{aligned}\mathbf{H} &= \sum_n E_n |n\rangle \langle n| - \mathbf{E}(t) \cdot \mathbb{1}\boldsymbol{\mu}\mathbb{1} \\ &= \sum_n E_n |n\rangle \langle n| - \mathbf{E}(t) \cdot \sum_{n,m} |n\rangle \langle n| \boldsymbol{\mu} |m\rangle \langle m| \\ &= \sum_n E_n |n\rangle \langle n| - \mathbf{E}(t) \cdot \sum_{n,m} \boldsymbol{\mu}_{n,m} |n\rangle \langle m|\end{aligned}\tag{2.54}$$

onde $\boldsymbol{\mu}_{n,m} = \langle n|\boldsymbol{\mu}|m\rangle$.

Definimos a população de um nível $|a\rangle$ como sendo $N_a = \langle a|a\rangle$. De modo que a taxa de variação temporal desta população é dada por:

$$\frac{dN_a}{dt} = \frac{\partial \langle a|a\rangle}{\partial t} = \frac{\partial \langle a|}{\partial t} |a\rangle + \langle a| \frac{\partial |a\rangle}{\partial t},\tag{2.55}$$

onde $|a\rangle = |a;t\rangle$, mas vamos deixar a dependência temporal implícita para facilitar a compreensão. Utilizamos agora a própria equação de Schrödinger

$$\begin{aligned}\frac{\partial |a\rangle}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} \mathbf{H} |a\rangle \\ \frac{\partial \langle a|}{\partial t} &= \langle a| \frac{i}{\hbar} \mathbf{H}^\dagger,\end{aligned}\tag{2.56}$$

² O número ΔN é na verdade o saldo líquido de elétrons atingindo ou deixando um determinado nível. Um saldo negativo indica que elétrons foram excitados para outros níveis, ou seja, $-\Delta N$ é o número de fótons absorvidos.

³ Para problemas ópticos, esta escolha facilita a modelagem e não apresenta diferenças em relação a Eq. (2.41).^[12]

juntamente com a Eq. (2.54) para escrever:

$$\begin{aligned}
\frac{dN_a}{dt} &= \left[\langle a | \frac{i}{\hbar} \mathbf{H}^\dagger | a \rangle + \langle a | \left[-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H} | a \rangle \right] \right. \\
&= \frac{i}{\hbar} \langle a | \left[\sum_n E_n | n \rangle \langle n | - \mathbf{E}^*(t) \cdot \sum_{n,m} \boldsymbol{\mu}_{m,n} | m \rangle \langle n | \right] | a \rangle \\
&\quad - \frac{i}{\hbar} \langle a | \left[\sum_n E_n | n \rangle \langle n | - \mathbf{E}(t) \cdot \sum_{n,m} \boldsymbol{\mu}_{n,m} | n \rangle \langle m | \right] | a \rangle \\
&= \frac{i}{\hbar} \langle a | \left[E_a | a \rangle - \mathbf{E}^*(t) \cdot \sum_m \boldsymbol{\mu}_{m,a} | m \rangle \right] - \frac{i}{\hbar} \langle a | \left[E_a | a \rangle - \mathbf{E}(t) \cdot \sum_n \boldsymbol{\mu}_{n,a} | n \rangle \right] \\
&= \frac{i}{\hbar} \mathbf{E}^*(t) \cdot \sum_m \langle a | \boldsymbol{\mu}_{m,a} | m \rangle - \frac{i}{\hbar} \mathbf{E}(t) \cdot \sum_n \langle a | \boldsymbol{\mu}_{n,a} | n \rangle \\
&= \frac{2}{\hbar} \text{Re} \left\{ \mathbf{E}(t) \cdot \sum_n \langle a | i \boldsymbol{\mu}_{n,a} | n \rangle \right\} = -\frac{2}{\hbar} \text{Im} \left\{ \mathbf{E}(t) \cdot \sum_n \langle a | \boldsymbol{\mu}_{n,a} | n \rangle \right\},
\end{aligned} \tag{2.57}$$

pois para $z \in \mathbb{C}$, $z + z^* = 2\text{Re}\{z\}$ e $(iz) + (iz)^* = -2\text{Im}\{z\}$.

Vamos daqui em diante trabalhar apenas na direção z da representação das coordenadas, multiplicando a Eq. (2.54) pelo lado direito e pelo lado esquerdo por $\int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}|$ e utilizando separação de variáveis $\langle \mathbf{r} | n \rangle = \Psi_n(\mathbf{r}) = \phi_n(x) \varphi_n(y) \psi_n(z)$, de modo que

$$\begin{aligned}
\mathbf{E}(t) &\rightarrow E_z(t) = \varepsilon_0 \cos(\omega_f t) \\
\boldsymbol{\mu} &\rightarrow \mu = -ez,
\end{aligned} \tag{2.58}$$

onde e é a carga elétrica elementar e ω_f é a frequência angular do campo elétrico.

A integral da Eq. (2.57) ao longo de um intervalo de tempo T_0 fornece o número de elétrons atingindo ou deixando este nível durante este intervalo de tempo:

$$\Delta N = \int_0^{T_0} dt \frac{dN_a}{dt} \tag{2.59}$$

Como dissemos acima, em um sistema sob ação de um campo eletromagnético, a absorção pode ser expressa como: [9, 11, 14]

$$\sigma(\omega) = -\frac{\Delta N(\omega)}{N(\omega)} A, \tag{2.60}$$

onde ω é a frequência angular dos fótons incidentes e $N(\omega)/A$ é o número de fótons incidentes por unidade de área, que pode ser calculado como: [9]

$$\frac{N(\omega)}{A} = \frac{|\tilde{\mathbf{E}}(\omega)|^2 c}{\hbar \omega}, \tag{2.61}$$

onde $\tilde{\mathbf{E}}(\omega)$ é a Transformada de Fourier do campo elétrico⁴:

$$\begin{aligned}
 \tilde{\mathbf{E}}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}(t) e^{i\omega t} dt \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_0 \cos(\omega_f t) e^{i\omega t} dt \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_0 \left(\frac{e^{i\omega_f t} + e^{-i\omega_f t}}{2} \right) e^{i\omega t} dt \\
 &= \frac{\varepsilon_0}{2} \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega+\omega_f)t} dt + \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega-\omega_f)t} dt \right] \\
 &= \frac{\varepsilon_0}{2} [\delta(\omega + \omega_f) + \delta(\omega - \omega_f)].
 \end{aligned} \tag{2.62}$$

Isso significa que se tivermos um campo elétrico monocromático com frequência ω_f , só estarão incidindo fótons de frequência ω_f , para todas as outras frequências a incidência é nula. Portanto, dado um campo elétrico monocromático de frequência ω_f , o número de fótons incidentes é dado por:

$$\frac{N(\omega_f)}{A} = \frac{\varepsilon_0^2 c}{4\hbar\omega_f}. \tag{2.63}$$

Quando avaliamos a integral da Eq. (2.59), a frequência do campo elétrico também é ω_f . Para um sistema de três níveis⁵, vamos calcular a absorção de fótons por elétrons no nível mais baixo E_0 , através do número de elétrons excitados para os níveis E_1 e E_2 . Fazemos isso utilizando as Eqs. (2.57), (2.59), (2.60), (2.62) e (2.63):

$$\begin{aligned}
 \sigma(\omega_f) &= -\frac{8e\omega_f}{\varepsilon_0 c} \int_0^{T_0} dt \operatorname{Im} \{ \langle \Psi_0; t | z | 1; t \rangle \langle \Psi_0; t | 1; t \rangle \} \cos(\omega_f t) \\
 &\quad - \frac{8e\omega_f}{\varepsilon_0 c} \int_0^{T_0} dt \operatorname{Im} \{ \langle \Psi_0; t | z | 2; t \rangle \langle \Psi_0; t | 2; t \rangle \} \cos(\omega_f t),
 \end{aligned} \tag{2.64}$$

onde $|\Psi_0; t\rangle = |0; t\rangle$ para $t = 0$, mas $|\Psi_0; t\rangle$ evolui com o hamiltoniano $\mathbf{H}$ da Eq. (2.53) enquanto que qualquer $|n; t\rangle$ evolui com o hamiltoniano $\mathbf{H}_0$ através da Eq. (2.10) em $t > 0$.

Na Eq. (2.64) existe um pequeno abuso de linguagem pois o sanduíche já envolve apenas a direção z , rigorosamente o correto seria $z = r \cos(\theta)$. Sendo assim, vale a pena deixar claro que os sanduíches representam na verdade:

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_0; t | 1; t \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dz \Psi_0^*(z, t) \psi_1(z) e^{-iE_1 t/\hbar} \\
 \langle \Psi_0; t | z | 1; t \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dz \Psi_0^*(z, t) z \psi_1(z) e^{-iE_1 t/\hbar} \\
 \langle \Psi_0; t | 2; t \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dz \Psi_0^*(z, t) \psi_2(z) e^{-iE_2 t/\hbar} \\
 \langle \Psi_0; t | z | 2; t \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dz \Psi_0^*(z, t) z \psi_2(z) e^{-iE_2 t/\hbar},
 \end{aligned} \tag{2.65}$$

⁴ Veja que ω é diferente de ω_f na Eq. (2.58)

⁵ Escolhemos arbitrariamente um sistema de três níveis por ser o sistema que iremos estudar na Seção 5.5. Além disso, apesar de o sistema possuir 3 níveis discretos, existe um contínuo de níveis, acima do terceiro nível, que não iremos considerar.

onde $\Psi_0(z, 0) = \psi_0(z)$ e $\psi_0(z)$, $\psi_1(z)$ e $\psi_2(z)$ são autofunções do sistema, enquanto que E_1 e E_2 são as autoenergias do primeiro e segundo estado excitado, respectivamente.

A expressão (2.64) será utilizada para o cálculo do espectro de absorção no sistema analisado na Seção 5.5. É importante notar que precisaremos conhecer as autofunções $\psi_0(z)$, $\psi_1(z)$ e $\psi_2(z)$ do sistema, bem como suas correspondes autoenergias. A evolução temporal destas autofunções pode ser obtida utilizando a Eq. (2.28), mas a evolução temporal de $\Psi_0(z, t)$ (que sofre influencia do campo elétrico) precisa ser realizada numericamente através das técnicas que apresentamos no Capítulo 4.

3 Heteroestruturas Semicondutoras

Desde a idealização e fabricação das primeiras heteroestruturas semicondutoras (HS) [15, 16], na década de 1970, a produção destes sistemas evoluiu rapidamente com o surgimento e o aprimoramento das técnicas de crescimento de materiais semicondutores. Por heteroestruturas semicondutoras entendemos um material artificialmente produzido, o qual se forma pela superposição de camadas alternadas de semicondutores distintos. As modernas técnicas de crescimento de materiais semicondutores, tais como, MBE [17], CBE [18] (*Chemical Beam Epitaxy*) e MOCVD [19] (*Metalorganic Chemical Vapour Deposition*) permitem atualmente a produção de amostras monocristalinas com um número preciso de camadas atômicas, interfaces abruptas, perfis de dopagem sofisticados, alta pureza e baixo número de defeitos estruturais. Heteroestruturas semicondutoras crescidas em diversas arquiteturas formam a base de uma série de dispositivos eletrônicos, ópticos e opto-eletrônicos e representam sistemas extremamente interessantes do ponto de vista da Física Básica [11, 12].

Durante um longo período, o princípio utilizado para a fabricação de heteroestruturas semicondutoras foi o crescimento de materiais de mesmo parâmetro de rede (ou bastante próximo) que o substrato utilizado. Uma enorme variedade de HS foram produzidas, mudando-se a natureza, a composição, a espessura e a própria sequência das camadas epitaxiais durante o crescimento. Na década de 1980, foi demonstrado que o crescimento de estruturas tensionadas, cujo parâmetro de rede era significativamente diferente daquele do substrato, podia fornecer sistemas físicos de grande interesse tecnológico, por exemplo, o crescimento de pontos quânticos.[20] Materiais semicondutores sob tensão deram origem a uma nova linha de pesquisa quando, em 1982, Osbourn mostrou que a tensão elástica modificava a estrutura de bandas do semicondutor e sugeriu que este fato poderia ser útil tecnologicamente.[21] O princípio básico da epitaxia de camadas sob tensão consiste na possibilidade de um material (com parâmetro de rede diferente daquele do substrato) acomodar seu parâmetro de rede ao do substrato mantendo a mesma estrutura cristalina.

Um desses materiais produzidos por técnicas de crescimento de materiais semicondutores sob tensão e que merece destaque por sua enorme aplicação tecnológica é a liga ternária de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, formada a partir dos compostos binários InAs e GaAs. Devido à diferença entre os parâmetros de rede do InAs e do GaAs, o crescimento da liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sobre um substrato de GaAs é realizado sob tensão, que altera de maneira significativa a estrutura eletrônica do material tensionado. Hoje, poços quânticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sob tensão são muito importantes para as indústrias micro e optoeletrônicas, uma vez que esses poços podem ser usados em uma ampla gama de dispositivos de alto desempenho, como lasers operando na região de 483 nm [22], por exemplo. Além

da tensão, atualmente está bem estabelecido que o crescimento de camadas de InGaAs sobre substratos de GaAs ocorre com uma forte segregação de átomos de índio, que se acumulam na frente de crescimento, resultando em um gradiente da composição de índio na direção de crescimento.[23, 24] Esse fenômeno modifica os perfis de potencial das heteroestruturas semicondutoras dando origem a diferentes propriedades eletrônicas dos dispositivos produzidos com base nesse material.

Neste capítulo, iremos introduzir as principais ideias que sustentam nosso entendimento das heteroestruturas semicondutoras pressupondo familiares alguns conceitos de Mecânica Quântica, que foram aprofundados de forma mais seletiva no Capítulo 2.

3.1 Aproximação da Massa Efetiva em Materiais Semicondutores

Neste trabalho vamos dar enfoque aos semicondutores cristalinos, nos quais os átomos estão distribuídos de forma regular no espaço, formando um arranjo periódico. No átomo isolado, os elétrons dividem-se em níveis discretos de energia correspondendo aos orbitais atômicos designados por 1s, 2s, 2p, 3s, 3d, etc. No cristal, por causa da interação entre os átomos, esses níveis se alargam em bandas de energia permitidas separadas por bandas de energia proibidas, como na Figura 3 que mostra a estrutura de bandas do GaAs.

Figura 3: Estrutura de bandas de energia do GaAs (figura copiada da referência [25]).

A banda superior é denominada **banda de condução (BC)**, pois representa os estados eletrônicos excitados que participam do fluxo de corrente. Os elétrons que a ocupam são os promovidos da banda inferior devido a aumento de temperatura, ou excitação ótica, ou por dopagem, por exemplo. A banda inferior é conhecida como **banda de valência (BV)**, e se origina nos estados dos elétrons de valência que constituem as ligações covalentes que unem os átomos do cristal. A região entre as bandas de valência e condução é chamada de faixa de energia proibida e a energia mínima entre estas duas bandas é chamada de **energia do gap** (E_g). Esta é a energia mínima necessária para liberar um elétron da banda de valência (onde o elétron está preso a um átomo) para a banda de condução (onde ele pode se mover pelo material). Em um cristal puro, no zero absoluto, o valor de E_g é bem conhecido, mas para temperaturas finitas, para cristais não puros ou mesmo quando crescidos sobre outros cristais, este valor sofre alterações.

Em $T = 0$ K, a banda de valência é completamente cheia, enquanto que a banda de condução é vazia. Se o cristal é aquecido, um pequeno número (n) de elétrons pode ser excitado para a banda de condução, deixando lugares vazios (um número p) na banda de valência, denominados buracos. De acordo com o mecanismo de criação desses elétrons e buracos, tem-se obviamente que $n = p = n_i$, chamada de concentração intrínseca. A variação da concentração intrínseca com a temperatura é dada pela lei de Maxwell-Boltzmann

$$n_i = n_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (3.1)$$

onde T é a temperatura absoluta, k_B a constante de Boltzmann e n_0 uma constante característica do semicondutor. Na temperatura ambiente ($T = 300$ K) $n_i = 10^{10}$ pares de elétron-buraco por centímetro cúbico para o silício, e 10^{13} por centímetro cúbico para o germânio. Esses são valores notavelmente pequenos, já que um cristal de germânio tem em torno de 10^{22} átomos por centímetro cúbico; há, portanto, um elétron intrínseco (ou excitado) para cada bilhão (10^9) de átomos.

A estrutura de bandas é geralmente representada como uma dispersão de energias E em função do vetor de onda $\vec{k}$, que está relacionado ao momento dos elétrons. O GaAs (assim como AlAs e o InAs) é um semicondutor com *gap* direto, isso significa que para que um elétron no topo da banda de valência possa se libertar ele só precisa receber a energia de um fóton com energia maior ou igual ao *gap*. Alguns semicondutores como o silício e o germânio possuem *gap* indireto, onde o máximo da banda de valência não está no mesmo ponto $\vec{k}$ do fundo da banda de condução. Nestes casos, além de energia, o elétron precisa de uma mudança em seu vetor de onda, ou seja, uma mudança de momento cristalino $\hbar\vec{k}$. Este momento pode ser cedido ao elétron por meio de uma vibração da rede cristalina, denominada fônon.[26]

Nos materiais semicondutores de *gap* direto, a maioria dos processos de excitação de elétrons ocorre das proximidades do topo da banda de valência para o fundo da banda

Figura 4: Para pequenos deslocamentos em $\vec{k}$, a dispersão de energias em função de $\vec{k}$ é aproximadamente quadrática, principal condição utilizada na aproximação da massa efetiva.

de condução. Por esta razão quase sempre iremos trabalhar em limiares em que esta condição seja relevante. Nesse contexto surge uma aproximação muito importante conhecida como **aproximação da massa efetiva**. O ponto de partida para esta aproximação é supor que nas vizinhanças do fundo da banda de condução e do topo da banda de valência a dispersão de energias em função dos vetores de onda $\vec{k}$ é aproximadamente quadrática, como na Figura 4.

Se o topo da banda de valência for utilizado como referência, a energia de um estado eletrônico na banda de condução será aproximadamente da forma

$$E_{\vec{k}} \approx E_g + \alpha \vec{k}^2, \quad (3.2)$$

dispersão esta que se assemelha à de uma partícula livre de massa m [26]

$$E_{\text{livre}} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}. \quad (3.3)$$

Mas como um cristal não é uma região de potencial nulo onde uma partícula pode se mover livremente, supõe-se que a partícula tem uma massa um pouco menor, chamada massa efetiva m^* . [12] É possível mostrar que essa aproximação é fortemente sustentada pelas velocidades de fase e de grupo de elétrons movendo-se no interior da rede cristalina em razão de uma força externa, como um campo eletromagnético. [26] Aqui vamos nos limitar a escrever diretamente

$$E_{\vec{k}} = E_g + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m^*}, \quad (3.4)$$

onde assumimos a total isotropia do tensor de massa na região em que $k \approx 0$.

Se escrevermos a função de onda de um elétron como uma combinação de funções de Bloch com a periodicidade da rede cristalina (isto é, que $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \mathbf{R})$ onde $\vec{r}$ é um vetor de translação da rede) e levando em conta a dependência temporal [12]

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \exp\left(-\frac{iE_{\vec{k}}t}{\hbar}\right), \quad (3.5)$$

podemos assumir que $u_{\vec{k}}(\vec{r}) \approx u_0(\vec{r})$, de modo que

$$\Psi(\vec{r}, t) = u_0(\vec{r}) \left[\sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \exp\left(-\frac{iE_{\vec{k}}t}{\hbar}\right) \right] = u_0(\vec{r}) \tilde{\Psi}(\vec{r}, t). \quad (3.6)$$

A função de onda $\Psi(\vec{r}, t)$ da Eq. (3.6) precisa obedecer a equação de Schrödinger dependente do tempo

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left\{ u_0(\vec{r}) \left[\sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \exp\left(-\frac{iE_{\vec{k}}t}{\hbar}\right) \right] \right\} \\ &= u_0(\vec{r}) \left[\sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} c_{\vec{k}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \exp\left(-\frac{iE_{\vec{k}}t}{\hbar}\right) \right] \\ &= u_0(\vec{r}) \left[\sum_{\vec{k}} \left(E_g + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m^*} \right) c_{\vec{k}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \exp\left(-\frac{iE_{\vec{k}}t}{\hbar}\right) \right] \\ &= u_0(\vec{r}) \left[E_g \tilde{\Psi}(\vec{r}, t) + \frac{\hbar^2}{2m^*} \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} \vec{k}^2 \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \exp\left(-\frac{iE_{\vec{k}}t}{\hbar}\right) \right] \quad (3.7) \\ &= u_0(\vec{r}) \left[E_g \tilde{\Psi}(\vec{r}, t) + \frac{\hbar^2}{2m^*} \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} \left(-\vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \right) \exp\left(-\frac{iE_{\vec{k}}t}{\hbar}\right) \right] \\ &= u_0(\vec{r}) \left[E_g \tilde{\Psi}(\vec{r}, t) - \frac{\hbar^2}{2m^*} \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \exp\left(-\frac{iE_{\vec{k}}t}{\hbar}\right) \right] \\ &= u_0(\vec{r}) \left[E_g \tilde{\Psi}(\vec{r}, t) - \frac{\hbar^2}{2m^*} \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 \tilde{\Psi}(\vec{r}, t) \right]. \end{aligned}$$

Substituindo a expressão (3.6) no lado esquerdo de (3.7) e cancelando $u_0(\vec{r})$ em ambos os lados desta expressão obtemos:

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\Psi}(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 \tilde{\Psi}(\vec{r}, t) + E_g \tilde{\Psi}(\vec{r}, t). \quad (3.8)$$

A função de onda $\tilde{\Psi}(\vec{r}, t)$ recebe o nome de **função envelope** e através das equações (3.6) e (3.8) vemos que ela obedece a ESDT para uma partícula de massa efetiva m^* que pode assumir os mesmos níveis de energia que um elétron próximo ao fundo da banda de condução. Apesar de E_g ter sido considerada constante na Eq. (3.8), esta abordagem permanece válida mesmo para $E_g(\vec{r})$ variando abruptamente no espaço. [12]

Em heteroestruturas semicondutoras, cristais diferentes são crescidos de forma adjacente, de forma que o *gap* e a massa efetiva variam espacialmente. Nessas condições, a função envelope deve satisfazer [7, 11, 12]

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\Psi}(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla}_{\vec{r}} \left(\frac{1}{m^*(\vec{r})} \vec{\nabla}_{\vec{r}} \tilde{\Psi}(\vec{r}, t) \right) + E_g(\vec{r}) \tilde{\Psi}(\vec{r}, t), \quad (3.9)$$

que se reduz à Eq. (3.8) quando E_g e m^* não possuem dependência espacial. Ao longo deste trabalho, sempre que estivermos buscando as soluções da ESDT estaremos nos referindo às funções envelope das equações (3.8) e (3.9).

3.2 Poços Quânticos Crescidos por MBE

A técnica de Epitaxia por Feixe Molecular [17] permite a criação de filmes finos a partir da deposição controlada de monocamadas cristalinas¹. Este processo ocorre em ultra alto vácuo ($\sim 10^{-12}$ Torr), quando elementos como In, Ga, Al e As provenientes de fontes de alta pureza (localizadas nas células de efusão) são sublimados e direcionados para uma superfície inicial chamada de substrato. Ao atingir a superfície, os átomos reagem entre si e acabam se acomodando de forma a repetir a estrutura cristalina do substrato. Por sinal, o substrato é em geral um cristal puro de algum dos semicondutores envolvidos no processo, por exemplo GaAs.[17]

Além de permitir o crescimento de um número conhecido de monocamadas cristalinas, o MBE também permite uma alternância de materiais, ou seja, é possível crescer um determinado número de monocamadas de GaAs, alternar o tipo de material para InGaAs, crescer algum outro número de monocamadas, para finalmente voltar a crescer monocamadas de GaAs. Estruturas como estas recebem o nome de poços quânticos.

Na Figura 5 mostramos o perfil de potencial de um poço quântico do tipo AlGaAs/-GaAs. Na parte superior é mostrado um sólido representando as camadas semicondutoras que compõem a heteroestrutura, onde é importante notar que a direção z (do crescimento) possui dimensão de angstrom, enquanto que as direções x e y têm dimensões de centímetros. O marcador $N_1 a_{\text{AlGaAs}}$ indica a existência de N_1 monocamadas com parâmetro de rede do AlGaAs², implicando que o comprimento em Å dessa região é $N_1 \times a_{\text{AlGaAs}}/2$, onde a_{AlGaAs} é o parâmetro de rede da célula unitária. O mesmo valendo para $N_2 a_{\text{GaAs}}$ e $N_3 a_{\text{AlGaAs}}$.

Inicialmente o valor zero de energia é adotado como sendo o topo da banda de valência do material que compõem o substrato, no caso da Figura 5, o AlGaAs. Entretanto,

¹ Refere-se a cada camada crescida pela técnica de MBE como **monocamada (MC)**, ou as vezes pelo termo em inglês **monolayer (ML)**

² É importante ressaltar que uma monocamada de um cristal do tipo blenda de zinco tem na verdade a altura de meio parâmetro de rede.

Figura 5: Perfil de potencial criado dentro de uma estrutura do tipo poço quântico de AlGaAs/GaAs.

cada liga ou material possui um parâmetro chamado *VBO* (do inglês, *Valence Band Offset*) que determina um valor em energia em que o topo da banda de valência deve ser deslocado.[7, 11, 48] Como para o AlGaAs este valor é de aproximadamente $VBO^{\text{AlGaAs}} = -1,33$ eV e para o GaAs ele é de aproximadamente $VBO^{\text{GaAs}} = -0,8$ eV, acontece este desvio no alinhamento das bandas de valência e de condução.[48]

Para que um elétron esteja na banda de condução na primeira camada da heteroestrutura, no lado esquerdo, ele precisa ter uma energia maior ou igual à energia do *gap* do AlGaAs (E_g^{AlGaAs}) somada ao VBO^{AlGaAs} , o mesmo valendo para um elétron na última camada do lado direito. Entretanto, um elétron na região central da heteroestrutura, que possua uma energia maior do que a energia do *gap* do GaAs (E_g^{GaAs}) somada ao VBO^{GaAs} , pode se deslocar nesta região, mas não consegue se mover para as camadas adjacentes de AlGaAs. O tamanho diminuto da região central na Figura 5, comparável com o comprimento de onda do elétron, propicia o surgimento de níveis quantizados de energia na direção z , completamente análogo aos poços quânticos apresentados nos textos de Mecânica Quântica, devendo-se apenas levar em consideração a aproximação da massa efetiva, esquematizada na Eq. (3.9) para o caso tridimensional, mas que pode ser reduzida de forma trivial para o caso unidimensional. O último ponto que precisa ser reforçado aqui é que com a quantização ocorrendo somente na direção z , o elétron ainda pode se

Figura 6: Forma das bandas de energia em um poço quântico, evidenciando a relação quadrática de E com k_x e k_y . E_1 , E_2 e E_3 representam 3 níveis de confinamento no poço.

comportar como uma partícula livre de massa m^* nas direções x e y . Sendo assim, quando resolvermos a ESIT da função envelope no caso unidimensional, obteremos alguns níveis discretos de energia E_n , mas os elétrons nestas condições podem assumir os seguintes níveis de energia:

$$\begin{aligned} E_{n'} &= (E_g^{\text{GaAs}} + VBO^{\text{GaAs}}) + E_n + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m^*} \\ &= (E_g^{\text{GaAs}} + VBO^{\text{GaAs}}) + E_n + \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2)}{2m^*}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

A Eq. (3.10) implica que, dentro do poço quântico, a estrutura de bandas é alterada, reduzindo o número de estados possíveis, como indicado na Figura 6.[11, 12]

4 Modelagem Numérica da Equação de Schrödinger

Vários métodos numéricos já foram desenvolvidos e empregados em diferentes aproximações, com a finalidade de encontrar os estados quânticos.[1, 27, 28, 29, 30, 31, 32] Nesta dissertação estamos interessados não só em encontrar os estados quânticos, mas também em obter sua evolução temporal.

Para o problema de **evolução temporal** utilizamos técnicas de resolução de equações diferenciais parciais baseadas no **Método das Diferenças Finitas** e um outro método numérico baseado no operador quântico de evolução temporal chamado de **Método Pseudo-Espectral** ou **Método de Fourier**. [1, 9, 33] Já para o problema de **encontrar os estados quânticos** utilizamos o método da **Iteração Inversa**. [34, 35]

Qualquer método de evolução temporal pode também ser utilizado para encontrar os estados quânticos através de um processo chamado de evolução em tempo imaginário, onde uma transformação algébrica faz com que qualquer estado convirja para o estado fundamental após um longo período de tempo, sendo os estados excitados obtidos através de ortogonalização de Gram-Schmidt. [6, 24, 33]

Neste capítulo introduziremos os métodos citados acima, para servir de referência prática às aplicações realizadas nos capítulos seguintes.

4.1 Método das Diferenças Finitas

A ESDT para uma única partícula em uma dimensão é uma equação diferencial do tipo parabólica.[35] Para resolver esta equação numericamente, o primeiro passo é introduzir uma malha de pontos equidistantes no espaço, separados pela distância Δz , sobre a qual determinaremos a função de onda. É possível modificar esta escolha, e utilizar pontos que não sejam equidistantes, algo que em princípio permite uma concentração maior de pontos em regiões de interesse, sem aumentar o número total de pontos, mas observamos que isso acaba aumentando o tempo de convergência para alguns casos de interesse, como potenciais inclinados por um campo elétrico constante. O tempo também será discretizado, ou seja, a função de onda será calculada em alguns valores discretos de t separados pelo intervalo Δt . Assim, a função $\Psi(z, t)$ será representada por um conjunto discreto de valores Ψ_j^k , onde o índice j indica o j -ésimo ponto no espaço e k indica o k -ésimo instante de tempo. Especificamente, para uma região na direção z de tamanho

L , amostrada em N pontos, a malha será dada por:

$$z_j = -\frac{L}{2} + j \left(\frac{L}{N-1} \right) = -\frac{L}{2} + j\Delta z, \quad j = 0, \dots, N-1 \quad (4.1)$$

e, adotando o instante inicial como sendo $t = 0$, os tempos discretos serão dados por

$$t_k = k\Delta t, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (4.2)$$

O próximo passo é aproximar as derivadas na equação de Schrödinger por diferenças finitas. Elas devem fornecer valores aproximados das respectivas derivadas desde que Δz e Δt sejam suficientemente pequenos. Uma primeira aproximação para a derivada no tempo é dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi(z, t) \approx \frac{\Psi(z, t + \Delta t) - \Psi(z, t)}{\Delta t} \equiv \frac{\Psi_j^{k+1} - \Psi_j^k}{\Delta t} \quad (4.3)$$

que torna-se exata quando $\Delta t \rightarrow 0$. Para as derivadas parciais no espaço, podemos considerar as diferenças finitas progressivas, retroativas ou centrais, equações (4.4), (4.5) e (4.6), respectivamente,

$$\frac{\partial}{\partial z} \Psi(z, t) \approx \frac{\Psi(z + \Delta z, t) - \Psi(z, t)}{\Delta z} \equiv \frac{\Psi_{j+1}^k - \Psi_j^k}{\Delta z}, \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \Psi(z, t) \approx \frac{\Psi(z, t) - \Psi(z - \Delta z, t)}{\Delta z} \equiv \frac{\Psi_j^k - \Psi_{j-1}^k}{\Delta z}, \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \Psi(z, t) \approx \frac{\Psi(z + \Delta z, t) - \Psi(z - \Delta z, t)}{2\Delta z} \equiv \frac{\Psi_{j+1}^k - \Psi_{j-1}^k}{2\Delta z}. \quad (4.6)$$

A escolha do tipo de diferenças finitas varia de acordo com o tipo de esquema adotado (implícito ou explícito) como veremos adiante.

Derivadas parciais de ordens superiores são calculadas de forma semelhante, também podendo ser progressivas, retroativas ou centrais, como nas equações (4.7), (4.8) e (4.9), respectivamente:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \Psi(z, t) \approx \frac{\Psi(z + 2\Delta z, t) - 2\Psi(z + \Delta z, t) + \Psi(z, t)}{\Delta z^2} \equiv \frac{\Psi_{j+2}^k - 2\Psi_{j+1}^k + \Psi_j^k}{\Delta z^2} \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \Psi(z, t) \approx \frac{\Psi(z, t) - 2\Psi(z - \Delta z, t) + \Psi(z - 2\Delta z, t)}{\Delta z^2} \equiv \frac{\Psi_j^k - 2\Psi_{j-1}^k + \Psi_{j-2}^k}{\Delta z^2} \quad (4.8)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \Psi(z, t) \approx \frac{\Psi(z + \Delta z, t) - 2\Psi(z, t) + \Psi(z - \Delta z, t)}{\Delta z^2} \equiv \frac{\Psi_{j+1}^k - 2\Psi_j^k + \Psi_{j-1}^k}{\Delta z^2}. \quad (4.9)$$

Utilizando diferenças finitas centrais no espaço e progressivas no tempo, podemos escrever a equação de Schrödinger como

$$i\hbar \left(\frac{\Psi_j^{k+1} - \Psi_j^k}{\Delta t} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\Psi_{j+1}^k - 2\Psi_j^k - \Psi_{j-1}^k}{\Delta z^2} \right) + V_j^k \Psi_j^k. \quad (4.10)$$

Vale a pena ainda definir

$$\frac{d\Psi_j^k}{dt} \equiv \frac{\Psi_j^{k+1} - \Psi_j^k}{\Delta t} = \frac{i\hbar}{2m} \left(\frac{\Psi_{j+1}^k - 2\Psi_j^k - \Psi_{j-1}^k}{\Delta z^2} \right) - \frac{iV_j^k}{\hbar} \Psi_j^k. \quad (4.11)$$

Supondo que conhecemos a função de onda em uma dado instante, é possível determiná-la em um instante seguinte. Para isso, temos apenas que resolver a Eq. (4.10) para Ψ_j^{k+1}

$$\begin{aligned} \Psi_j^{k+1} &= \frac{i\hbar\Delta t}{2m} \left(\frac{\Psi_{j+1}^k - 2\Psi_j^k - \Psi_{j-1}^k}{\Delta z^2} \right) + \left(1 - \frac{i\Delta t V_j^k}{\hbar} \right) \Psi_j^k \\ &= \left(\frac{i\hbar\Delta t}{2m\Delta z^2} \right) \Psi_{j-1}^k + \left(1 - \frac{i\Delta t V_j^k}{\hbar} + \frac{i\hbar\Delta t}{m\Delta z^2} \right) \Psi_j^k + \left(\frac{i\hbar\Delta t}{2m\Delta z^2} \right) \Psi_{j+1}^k. \end{aligned} \quad (4.12)$$

A função Ψ_j^{k+1} torna-se então a base para o passo seguinte, e assim sucessivamente. É importante notar que (4.12) é uma equação matricial, pois Ψ_j^{k+1} e Ψ_j^k podem ser vistos como vetores relacionados por uma transformação linear dada por

$$\begin{pmatrix} \Psi_0^{k+1} \\ \Psi_1^{k+1} \\ \Psi_2^{k+1} \\ \vdots \\ \Psi_{N-3}^{k+1} \\ \Psi_{N-2}^{k+1} \\ \Psi_{N-1}^{k+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta_0^k & \alpha_0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \alpha_1 & \beta_1^k & \alpha_1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & \beta_2^k & \alpha_2 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha_{N-3} & \beta_{N-3}^k & \alpha_{N-3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & \alpha_{N-2} & \beta_{N-2}^k & \alpha_{N-2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \alpha_{N-1} & \beta_{N-1}^k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_0^k \\ \Psi_1^k \\ \Psi_2^k \\ \vdots \\ \Psi_{N-3}^k \\ \Psi_{N-2}^k \\ \Psi_{N-1}^k \end{pmatrix}, \quad (4.13)$$

onde:

$$\begin{aligned} \alpha_j &= \frac{i\hbar\Delta t}{2m\Delta z^2} \\ \beta_j^k &= 1 - \frac{i\Delta t V_j^k}{\hbar} + \frac{i\hbar\Delta t}{m\Delta z^2} \end{aligned} \quad (4.14)$$

Nas subseções a seguir iremos explorar as escolhas que podemos fazer acerca do arranjo utilizado na Eq. (4.10), inclusive introduzindo algumas modificações para suportar a dependência espacial da massa efetiva dada pela Eq. (3.9).

4.1.1 Métodos de Runge-Kutta

Antes de introduzir os métodos de Runge-Kutta, é interessante apresentar o método de Euler, que é um caso particular dos métodos de Runge-Kutta, mas que facilita na compreensão do funcionamento desta classe de métodos.

Se $\Psi(z, t)$ for uma função contínua e infinitamente derivável no intervalo $t \in [t_0, t_f]$, a expansão de $\Psi(z, t)$ em torno do ponto t_0 para se obter a solução em $t = t_0 + \Delta t$ pode ser expressa como [35].

$$\Psi(z, t_0 + \Delta t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Delta t^n}{n!} \left(\frac{\partial}{\partial t} \right)^n \Psi(z, t_0). \quad (4.15)$$

O método de Euler consiste em truncar a série de Taylor da expressão (4.15) mantendo apenas os primeiros dois termos, isto é

$$\Psi(z, t_0 + \Delta t) \approx \Psi(z, t_0) + \Delta t f(z, t, \Psi(z, t_0, \Psi(z, t_0))) \quad (4.16)$$

onde,

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi(z, t) = f(z, t, \Psi(z, t)). \quad (4.17)$$

Note que utilizando a Eq. (4.10) como aproximação para (4.17), temos um paralelo direto entre (4.16) e (4.13), ou seja, a aproximação das diferenças finitas descrita em (4.13) é totalmente equivalente a truncar a série de Taylor em (4.15) no segundo termo. A implementação computacional pode ser feita chamando D a matriz na Eq. (4.13), $P0$ o vetor $\Psi(z, t)$, $P1$ o vetor $\Psi(z, t + \Delta t)$ e dt o intervalo de tempo Δt . Com estas definições podemos escrever:

```
1 ...
2 P1 = P0 + dt * D * P0
3 ...
```

Assim como o método de Euler, os métodos de Runge-Kutta procuram estimar o valor de $\Psi(z, t + \Delta t)$ com base em $\Psi(z, t)$. Entretanto, o passo $\Psi(z, t + \Delta t)$ é calculado através de alguns passos intermediários. O método de Runge-Kutta de segunda ordem calcula uma aproximação para o tempo $t + \frac{\Delta t}{2}$ com base no tempo t e a utiliza para melhor estimar o valor da função no tempo $t + \Delta t$. O método de Runge-Kutta de quarta ordem, apresentado a seguir, utiliza 4 aproximações intermediárias e incorre em um erro de truncamento de ordem $O(\Delta t^4)$. [35] Utilizando a notação semelhante à da expressão (4.17), definem-se as expressões a seguir [35]:

$$f_0 = f(z, t_0, \Psi(z, t_0)) \quad (4.18a)$$

$$f_1 = f\left(z, t_0 + \frac{\Delta t}{2}, \Psi(z, t_0) + \frac{\Delta t}{2} f_0\right) \quad (4.18b)$$

$$f_2 = f\left(z, t_0 + \frac{\Delta t}{2}, \Psi(z, t_0) + \frac{\Delta t}{2} f_1\right) \quad (4.18c)$$

$$f_3 = f(z, t_0 + \Delta t, \Psi(z, t_0) + \Delta t f_2) \quad (4.18d)$$

onde o passo $\Psi(z, t + \Delta t)$ é finalmente aproximado pela expressão,

$$\Psi(z, t + \Delta t) = \Psi(z, t) + \frac{\Delta t}{6}(f_0 + 2f_1 + 2f_2 + f_3) \quad (4.19)$$

A implementação em um programa de computador pode ser feita como:

```

1 ...
2 f0 = D * (P0)
3 f1 = D * (P0 + dt * f0 / 2)
4 f2 = D * (P0 + dt * f1 / 2)
5 f3 = D * (P0 + dt * f2)
6 P1 = P0 + dt * (f0 + 2 * f1 + 2 * f2 + f3) / 6
7 ...

```

Este método é **explícito**, pois para calcular a função no tempo $t + \Delta t$ são necessários somente valores no tempo t , ou seja, apenas valores conhecidos. [35]

4.1.2 Método de Crank-Nicolson

Neste método, é utilizada a aproximação por diferenças centrais com o lado esquerdo da Eq. (4.11) posicionado no momento $t + \frac{\Delta t}{2}$ e o lado direito como sendo a média dos momentos t e $t + \Delta t$, ou seja:

$$\begin{aligned} \frac{\Psi_j^{k+1} - \Psi_j^k}{\Delta t} = & \frac{1}{2} \left[\frac{i\hbar}{2m} \left(\frac{\Psi_{j+1}^{k+1} - 2\Psi_j^{k+1} + \Psi_{j-1}^{k+1}}{\Delta z^2} \right) - \frac{iV_j^{k+1}}{\hbar} \Psi_j^{k+1} \right] + \\ & + \frac{1}{2} \left[\frac{i\hbar}{2m} \left(\frac{\Psi_{j+1}^k - 2\Psi_j^k + \Psi_{j-1}^k}{\Delta z^2} \right) - \frac{iV_j^k}{\hbar} \Psi_j^k \right] \end{aligned} \quad (4.20)$$

que pode ser reescrita como

$$\alpha'_j \Psi_{j-1}^{k+1} + \beta_j^{k+1'} \Psi_j^{k+1} + \alpha'_j \Psi_{j+1}^{k+1} \approx -\alpha'_j \Psi_{j-1}^k + \beta_j^{k''} \Psi_j^k - \alpha'_j \Psi_{j+1}^k \quad (4.21)$$

ou

$$B \Psi^{k+1} \approx C \Psi^k \rightarrow \Psi^{k+1} \approx B^{-1} C \Psi^k \quad (4.22)$$

onde definimos

$$\begin{aligned} \alpha'_j &= -\frac{\Delta t \alpha_j}{2} \\ \beta_j^{k'} &= 1 - \frac{\Delta t \beta_j^k}{2} \\ \beta_j^{k''} &= 1 + \frac{\Delta t \beta_j}{2} \end{aligned} \quad (4.23)$$

$$B = \begin{pmatrix} \beta_0^{k+1'} & \alpha'_0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \alpha'_1 & \beta_1^{k+1'} & \alpha'_1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha'_2 & \beta_2^{k+1'} & \alpha'_2 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha'_{N-3} & \beta_{N-3}^{k+1'} & \alpha'_{N-3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & \alpha'_{N-2} & \beta_{N-2}^{k+1'} & \alpha'_{N-2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \alpha'_{N-1} & \beta_{N-1}^{k+1'} \end{pmatrix} \quad (4.24)$$

$$C = \begin{pmatrix} \beta_0^{k''} & -\alpha'_0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ -\alpha'_1 & \beta_1^{k''} & -\alpha'_1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\alpha'_2 & \beta_2^{k''} & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \beta_{N-3}^{k''} & -\alpha'_{N-3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -\alpha'_{N-2} & \beta_{N-2}^{k''} & -\alpha'_{N-2} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & -\alpha'_{N-1} & \beta_{N-1}^{k''} \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

sendo B^{-1} a matriz inversa de B . Chamando as matrizes B (4.24), C (4.25), $P0$ o vetor Ψ_j^k , $P1$ o vetor Ψ_j^{k+1} e dt o intervalo de tempo Δt , a implementação em um programa de computador pode ser feita como:

```
1 ...
2 P1 = inv(B) * C * P0
3 ...
```

Quando o potencial, e portanto o hamiltoniano, é independente do tempo, é necessário inverter a matriz B somente uma vez, mas quando o potencial for dependente do tempo, a inversão será necessária a cada passo de tempo. Isto é algo que pode tornar o método extremamente lento. Em nossas aplicações, este foi um fator que inviabilizou a utilização desde método para fins de cálculo da fotocorrente, por exemplo.

Este método é **implícito**, pois para calcular a função no tempo $t + \Delta t$ são necessários valores no tempo $t + \frac{\Delta t}{2}$, que são obtidos de forma implícita.[35]

4.1.3 Estabilidade

O conceito de estabilidade para um método numérico diz respeito à forma como o erro de truncamento se comporta na medida em que o passo diminui, ou seja, se o erro de truncamento diminui conforme $\Delta t \rightarrow 0$ e $\Delta x \rightarrow 0$, o método é estável. Caso contrário, ele é dito instável [35]. No caso de equações parabólicas, o método de Crank-Nicolson é estável para passos Δz e Δt que obedeçam a expressão (4.26). A mesma condição é válida

para o método de Runge-Kutta.[35]

$$0 < \frac{\Delta t}{(\Delta z)^2} \leq \frac{1}{2} \quad (4.26)$$

4.1.4 Massa Efetiva com Dependência Espacial

Como já vimos nos capítulos anteriores, os poços quânticos de heteroestruturas semicondutoras são formados por materiais diferentes nas barreiras e no poço. Isto faz com que a massa efetiva também seja diferente nas barreiras e no poço. A forma de endereçar este problema é através da Eq. (3.9). Vamos aqui apenas descrever o arranjo utilizando diferenças finitas que será utilizado sempre que necessário.

A Eq. (3.9) pode ser escrita em uma dimensão como sendo

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m(z)} \frac{\partial}{\partial z} \Psi(z, t) + V(z) \Psi(z, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(z, t). \quad (4.27)$$

Vamos aqui adotar o esquema das diferenças finitas centrais aplicado duas vezes. Também vamos adotar as seguintes interpolações:

$$\begin{aligned} \Psi(z + \Delta z/2, t) &= \Psi_{j+1/2}^k = \frac{\Psi_{j+1}^k - \Psi_j^k}{\Delta z} \\ m(z + \Delta z/2) &= m_{j+1/2} = \frac{m_{j+1} - m_j}{\Delta z}. \end{aligned} \quad (4.28)$$

A primeira derivada parcial de $\Psi(z, t)$ multiplicada pela massa fica então:

$$\frac{1}{m(z)} \frac{\partial}{\partial z} \Psi(z, t) \approx \frac{1}{m_j} \frac{\Psi_{j+1/2}^k - \Psi_{j-1/2}^k}{\Delta z}, \quad (4.29)$$

de modo que a segunda derivada resulta em:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m(z)} \frac{\partial}{\partial z} \Psi(z, t) &\approx \frac{1}{\Delta z} \left[\frac{1}{m_{j+1/2}} \frac{\Psi_{j+1}^k - \Psi_j^k}{\Delta z} - \frac{1}{m_{j-1/2}} \frac{\Psi_j^k - \Psi_{j-1}^k}{\Delta z} \right] \\ &\approx \frac{1}{\Delta z^2} \left[\frac{\Psi_{j+1}^k - \Psi_j^k}{m_{j+1/2}} - \frac{\Psi_j^k - \Psi_{j-1}^k}{m_{j-1/2}} \right]. \end{aligned} \quad (4.30)$$

A ação do operador hamiltoniano sobre um estado pode então ser representada por

$$\mathbf{H}^k \Psi_j^k = -\frac{\hbar^2}{2\Delta z^2} \left[\frac{\Psi_{j+1}^k - \Psi_j^k}{m_{j+1/2}} - \frac{\Psi_j^k - \Psi_{j-1}^k}{m_{j-1/2}} \right] + V_j^k \Psi_j^k, \quad (4.31)$$

que equivale a multiplicação de uma matriz por um vetor, como na Eq. (4.13). Veja que, em princípio, isto é válido para um hamiltoniano com dependência temporal.

A Eq. (4.31) pode ser usada em conjunto com as Eqs. (4.12), (4.19) e (4.22) para obter a evolução temporal de um estado qualquer.

4.2 O Método Pseudo-Espectral

Este método assume que a solução formal da Eq. (2.14) é dada pela função:

$$\Psi(z, t) = e^{-i\mathbf{H}(t-t_0)/\hbar} \Psi(z, t_0) = e^{-i(\mathbf{T}+\mathbf{V})\delta_t/\hbar} \Psi(z, t_0), \quad (4.32)$$

onde definimos $\delta_t = t - t_0$. Formalmente, a Eq. (4.32) fornece uma prescrição para o cálculo de $\Psi(z, t)$ em qualquer instante t uma vez conhecida a função $\Psi(z, t_0)$ no instante t_0 , para isso utilizando o operador propagação temporal

$$\mathbf{U} = e^{-i\mathbf{H}(t-t_0)/\hbar} = e^{-i(\mathbf{T}+\mathbf{V})\delta_t/\hbar}. \quad (4.33)$$

Em um primeiro momento, é extremamente tentador escrevermos que a exponencial da soma dos operadores possa ser escrita como sendo o produto de duas exponenciais:

$$e^{-i(\mathbf{T}+\mathbf{V})\delta_t/\hbar} = e^{-i\mathbf{T}\delta_t/\hbar} e^{-i\mathbf{V}\delta_t/\hbar}. \quad (4.34)$$

Entretanto, a igualdade na expressão (4.34) não é verdadeira, pois o teorema de Baker-Campbell-Hausdorff [36] estabelece que

$$\exp(\mathbf{A}) \exp(\mathbf{B}) = \exp(\mathbf{C}) \quad (4.35)$$

se, e apenas se,

$$\mathbf{C} = \mathbf{A} + \mathbf{B} + \frac{1}{2}[\mathbf{A}, \mathbf{B}] + \frac{1}{12}([\mathbf{A}, [\mathbf{A}, \mathbf{B}]] + [[\mathbf{A}, \mathbf{B}], \mathbf{B}]) + \dots \quad (4.36)$$

onde $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = \mathbf{AB} - \mathbf{BA}$ é o comutador entre os operadores $\mathbf{A}$ e $\mathbf{B}$. Ou seja, a expressão $e^{\mathbf{A}}e^{\mathbf{B}} = e^{\mathbf{A}+\mathbf{B}}$ é válida apenas se, e somente se, os operadores $\mathbf{A}$ e $\mathbf{B}$ comutam, isto é, $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = \mathbf{AB} - \mathbf{BA} = 0$. E este não é o caso dos operadores $\mathbf{T}$ e $\mathbf{V}$.

Se a expressão (4.35) fosse válida então teríamos conseguido dividir o operador evolução temporal em dois termos, e cada fator poderia ser tratado separadamente. Como veremos em seguida, embora essa igualdade não seja válida, a decomposição será útil para o desenvolvimento de uma aproximação de erro conhecido mesmo quando os operadores $\mathbf{A}$ e $\mathbf{B}$ não comutam.

Para escrever uma expressão aproximada da expressão (4.32) em termos do produto entre exponenciais, usaremos o procedimento de Feit et al. [1, 2, 37] segundo o qual a exponencial $\exp(\mathbf{A} + \mathbf{B})$ é escrita em termos das exponenciais dos operadores $\exp(\mathbf{A}/2)$ e $\exp(\mathbf{B})$ como

$$\exp(\mathbf{A} + \mathbf{B}) \approx \exp(\mathbf{A}/2) \exp(\mathbf{B}) \exp(\mathbf{A}/2), \quad (4.37)$$

onde a diferença entre os dois termos da relação acima permite avaliar o erro cometido na aproximação. Utilizando a definição de exponencial do operador $\mathbf{A}$, que é dada como a série infinita

$$\exp(\mathbf{A}) = e^{\mathbf{A}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\mathbf{A}^n}{n!} = \mathbf{1} + \mathbf{A} + \frac{\mathbf{A}^2}{2!} + \dots \quad (4.38)$$

e subtraindo a expressão

$$e^{\mathbf{A}/2}e^{\mathbf{B}}e^{\mathbf{A}/2} = \left[\mathbf{1} + \left(\frac{\mathbf{A}}{2}\right) + \frac{1}{2!}\left(\frac{\mathbf{A}}{2}\right)^2 + \dots \right] \left[\mathbf{1} + \mathbf{B} + \frac{1}{2!}\mathbf{B}^2 + \dots \right] \left[\mathbf{1} + \left(\frac{\mathbf{A}}{2}\right) + \frac{1}{2!}\left(\frac{\mathbf{A}}{2}\right)^2 + \dots \right] \quad (4.39)$$

de

$$e^{(\mathbf{A}+\mathbf{B})} = \mathbf{1} + (\mathbf{A} + \mathbf{B}) + \frac{1}{2!}(\mathbf{A} + \mathbf{B})^2 + \frac{1}{3!}(\mathbf{A} + \mathbf{B})^3 + \dots \quad (4.40)$$

obtem-se

$$e^{(\mathbf{A}+\mathbf{B})} = e^{\mathbf{A}/2}e^{\mathbf{B}}e^{\mathbf{A}/2} + O(\delta_t^3). \quad (4.41)$$

com erro O da ordem de δ_t^3 . Definindo os operadores $\mathbf{A}$ e $\mathbf{B}$ como

$$\mathbf{A} = -i\mathbf{V}\frac{\delta_t}{\hbar} \quad (4.42a)$$

e

$$\mathbf{B} = -i\mathbf{T}\frac{\delta_t}{\hbar} \quad (4.42b)$$

a exponencial da expressão (4.33) pode ser escrita como

$$e^{-i(\mathbf{T}+\mathbf{V})\delta_t/\hbar} \approx e^{-i\mathbf{V}(\delta_t)/2\hbar}e^{-i\mathbf{T}(\delta_t)/\hbar}e^{-i\mathbf{V}(\delta_t)/2\hbar} \quad (4.43)$$

a menos de um erro da ordem de $O(\delta_t^3)$. Assim, a expressão da função de onda (4.32) pode finalmente ser escrita de forma aproximada como:¹

$$\Psi(z, t) \approx e^{-i\mathbf{V}(\delta_t)/2\hbar}e^{-i\mathbf{T}(\delta_t)/\hbar}e^{-i\mathbf{V}(\delta_t)/2\hbar}\Psi(z, t_0). \quad (4.44)$$

Essa técnica de se expandir a exponencial de um operador em várias exponenciais é chamada de *Split Operator Method*. [1, 2, 37]. A Eq. (4.44) pode ser iterada permitindo, desta forma, acompanhar a evolução da função de onda de acordo com o potencial a que estiver sendo submetida. É obvio que, em vez da divisão em duas partes iguais do operador energia potencial, como feito em (4.37), poder-se-ia ter feito uma divisão em partes iguais do operador energia cinética, sem prejuízo de acurácia. Podemos escolher uma destas duas partições, ou mesmo outras, dependendo da implementação do programa computacional utilizado para a propagação temporal da função de onda.

¹ Observe que cada vez que se expande a exponencial da expressão (4.32) adiciona-se um erro da ordem de δ_t^n . Por exemplo, a separação

$$e^{-i(\mathbf{T}+\mathbf{V})\delta_t/\hbar} \approx e^{-i\mathbf{T}\delta_t/\hbar}e^{-i\mathbf{V}(\delta_t)/\hbar} + O(\delta_t^2)$$

ocasionará um erro da ordem de δ_t^2 na aproximação.

4.2.1 Etapas para Evolução Temporal

Tecnicamente, para realizar os cálculos numéricos é necessário a implementação das seguintes etapas:

- A primeira, diz respeito à representação da função de onda e dos operadores em um conjunto discreto finito de pontos no espaço (malha), que pode ser uniforme ou não (geralmente a malha uniforme não acarreta erros maiores);
- A segunda consiste no processo de propagação da função de onda no tempo, propriamente dito.

Existe uma variedade de diferentes abordagens para se obter os sucessivos valores de $\Psi(z, t)$ utilizando-se a Eq. (4.44). Os principais critérios para a escolha do método são as propriedades de escala, as questões de precisão e convergência, e a conservação da norma durante a propagação, que também deve ser levada em consideração. Grosso modo, pode-se realizar o processo de propagação em 3 etapas:

1. Calcula-se

$$\Phi_1(z, t_0) = e^{-i\mathbf{V}\delta_t/2\hbar}\Psi(z, t_0) \quad (4.45)$$

sendo $\Psi(z, t_0)$ a condição inicial.

2. Utilizando o resultado anterior, calcula-se:

$$\Phi_2(z, t_0) = e^{-i\mathbf{T}\delta_t/\hbar}\Phi_1(z, t_0) \quad (4.46)$$

3. Finalmente, a função de onda para um instante $t_1 = t_0 + \delta_t$ é obtida por

$$\Psi(z, t_1) = e^{-i\mathbf{V}\delta_t/2\hbar}\Phi_2(z, t_0) \quad (4.47)$$

No cálculo de $\Psi(z, t_2)$ utiliza-se $\Psi(z, t_1)$ como condição inicial e assim por diante. Para a ESIT, o operador $\mathbf{V}$ é, simplesmente, uma função de z e o cálculo da exponencial desse operador na primeira etapa é trivial. A dificuldade para a implementação prática do processo de propagação encontra-se no cálculo do fator $\exp(-i\mathbf{T}\delta_t/\hbar)$, já que ele apresenta uma derivada de segunda ordem em relação a z , de modo que a segunda etapa do procedimento requer alguma técnica para o cálculo da exponencial. Esta dificuldade no processo de propagação de pacotes de onda foi contornada quando a técnica de Transformada Rápida de Fourier (FFT, sigla do inglês *Fast Fourier Transform*) foi aplicada por Feit e Fleck [1, 2] e Kosloff e Kosloff [3] para a avaliação da parte da energia cinética na hamiltoniana. A essência do método é o fato que o operador momento quântico, não local na representação de coordenadas, é local na representação dos momentos, onde sua ação pode ser avaliada por simples multiplicação.

Segundo esta estratégia, para a realização da segunda etapa deve-se primeiro obter $\Phi_1(k)$ que é a transformada de Fourier de $\Phi_1(x)$,

$$\Phi_1(k) = \mathcal{F}[\Phi_1(z)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_1(z) e^{-ikz} dz, \quad (4.48)$$

e também a relação inversa:

$$\Phi(z) = \mathcal{F}^{-1}[\Phi_1(k)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_1(k) e^{+ikz} dk. \quad (4.49)$$

Assim procedendo, teremos:

$$\begin{aligned} e^{-i\mathbf{T}\delta_t/\hbar} \Phi(z) &= e^{-i\mathbf{T}\delta_t/\hbar} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_1(k) e^{+ikz} dk \\ &= \left[1 + \frac{-i\mathbf{T}\delta_t}{\hbar} + \frac{(-i)^2 \mathbf{T}\mathbf{T}\delta_t^2}{2! \hbar^2} + \dots \right] \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_1(k) e^{+ikz} dk \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_1(k) \left[1 + \frac{-i\mathbf{T}\delta_t}{\hbar} + \frac{(-i)^2 \mathbf{T}\mathbf{T}\delta_t^2}{2! \hbar^2} + \dots \right] e^{+ikz} dk \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_1(k) \left[1 + \frac{-i}{\hbar} \left(\frac{-\hbar^2 \delta_t}{2m} \right) \frac{d^2}{dz^2} + \frac{1}{2!} \left(\frac{-i}{\hbar} \frac{-\hbar^2 \delta_t}{2m} \right)^2 \frac{d^4}{dz^4} + \dots \right] e^{+ikz} dk \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_1(k) \left[1 + \frac{-iT(k)\delta_t}{\hbar} + \frac{1}{2!} \left(\frac{-iT(k)\delta_t}{\hbar} \right)^2 + \dots \right] e^{+ikz} dk \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_1(k) \left[e^{-iT(k)\delta_t/\hbar} \right] e^{+ikz} dk \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \left[e^{-iT(k)\delta_t/\hbar} \right] \Phi_1(k) e^{+ikz} dk \\ &= \mathcal{F} \left[e^{-iT(k)\delta_t/\hbar} \right] \end{aligned} \quad (4.50)$$

onde introduzimos o termo da energia cinética $T(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Portanto, a ideia básica do método espectral pode ser resumida como mostrado na Tabela 1:

4.2.2 Discretização do Espaço e Função de Onda Inicial

Para implementar o algoritmo da evolução temporal da função de onda é necessário definir a região do espaço, de comprimento L_0 no caso unidimensional, onde a função será evoluída. Em princípio, essa região precisa cobrir todo o espaço da função de onda inicial ou, no mínimo, que suas extremidades têm que ser tais que possam ser consideradas nulas. Escolhido o comprimento L_0 do intervalo, é necessário definir uma grade de pontos no espaço onde a função será calculada. Para que seja possível utilizar a FFT, é importante que o número N de pontos nesta grade seja da forma $N = 2^n$ (n inteiro positivo).

A função de onda inicial $\Psi(z, t = 0) = \Psi(z, 0)$ é frequentemente definida analiticamente, isto é, utiliza-se funções analíticas bem conhecidas. Em geral, e neste trabalho,

Tabela 1: Etapas para evolução temporal segundo o método espectral.

Operação	Simbologia
1. Escolha de uma função inicial conveniente	$\Psi(z, t_0)$
2. Produto da função com o termo exponencial envolvendo metade do potencial	$e^{-i\mathbf{V}\delta_t/2\hbar}\Psi(z, t_0) \rightarrow \xi(z, t_0)$
3. Transformada de Fourier sobre o resultado	$\mathcal{F}[\xi(z, t_0)] \rightarrow \tilde{\xi}(k, t_0)$
4. Produto da função no espaço recíproco com o termo de energia cinética	$e^{-i\mathbf{T}\delta_t/\hbar}\tilde{\xi}(k, t_0) \rightarrow \tilde{\eta}(k, t_0)$
5. Transformada Inversa de Fourier sobre o resultado	$\mathcal{F}^{-1}[\tilde{\eta}(k, t_0)] \rightarrow \eta(z, t_0)$
6. Produto da função com o termo de metade do potencial	$e^{-i\mathbf{V}\delta_t/2\hbar}\eta(z, t_0) \rightarrow \Psi(z, t_0 + \delta_t)$

utilizamos um pacote de ondas com a forma de uma função gaussiana:

$$\Psi(z, 0) = Ce^{-\beta(z-z_0)^2} \quad (4.51)$$

onde C é a constante de normalização, β e z_0 são parâmetros que definem a largura e a posição do máximo da gaussiana, respectivamente. Depois que a função de onda inicial e/ou operadores são definidos de forma analítica, a discretização é trivial.

A grade de pontos utilizada na discretização do espaço não precisa necessariamente ser equidistante. De fato, alguns métodos funcionam com redes não uniformes, ganhando vantagens de uma melhor amostragem da função de onda nas regiões de interesse. No entanto, a maioria dos métodos de propagação opera em grades equidistantes, com critérios de amostragem que variam muito de um método para outro. Tais redes equidistantes são definidas da seguinte forma:

$$z_n = \frac{nL_0}{N}, \quad n = 0, \dots, N-1 \quad (4.52)$$

onde o índice n refere-se a cada ponto de uma malha com N pontos.

4.2.3 Transformada Discreta de Fourier

Como dito, o termo exponencial da energia cinética representa um problema no cálculo da função de onda. Para solucioná-lo, primeiramente, podemos calcular a Transformada de Fourier da função de onda definida na Eq. (4.46). Para fins computacionais a Transformada de Fourier deverá ser feita em uma função de onda representada em uma malha de pontos. Nesse ambiente, a integral da transformada precisa ser representada por um somatório e a Transformada de Fourier passa a ser chamada de Transformada Discreta de Fourier (*Discrete Fourier Transform*, DFT) [36].

Para definir a Transformada Discreta de Fourier que levará $f(z)$ em $g(k)$, é preciso definir no espaço de z um intervalo de comprimento L_0 com N pontos equidistantes. No espaço de k , existirão também N pontos, dados por:

$$k_m = \frac{2\pi m}{L_0}, \quad m = 0, \dots, N-1. \quad (4.53)$$

Com as definições das malhas dadas em (4.52) e (4.53), a Transformada Discreta de Fourier, $g(k_m)$, será dada como

$$g(k_m) = \sum_{n=0}^{N-1} f(z_n) e^{-i \frac{2\pi}{N} nm}, \quad m = 0, \dots, N-1, \quad (4.54)$$

e a transformada inversa será

$$f(z_n) = \frac{1}{N} \sum_{m=0}^{N-1} g(k_m) e^{+i \frac{2\pi}{N} nm}, \quad n = 0, \dots, N-1. \quad (4.55)$$

Como é possível ver, a DFT transforma N pontos de $f(z)$ em N pontos de $g(k)$. Esses N pontos do espaço z correspondem a um intervalo $[z_0, z_{N-1}]$ de comprimento $L_0 = z_{N-1} - z_0$, igualmente espaçados por $\Delta z = \frac{L_0}{N}$. Isso deverá corresponder a um mesmo número N de pontos no espaço de k , correspondendo a um intervalo $[k_0, k_{N-1}]$, também igualmente espaçados por $\Delta k = \frac{k_{N-1} - k_0}{N}$.

A DFT permite calcular a Transformada de Fourier com a precisão desejada. Porém, o esforço computacional envolvido é enorme. Cada ponto $g(k_m)$ é gerado ao custo de N repetições. Para gerar os N pontos serão necessários N^2 iterações. Isso vai ficando inviável à medida que a precisão necessita ser aumentada.

Processadores modernos, comuns em computadores pessoais, possuem uma frequência de *clock* da ordem de 10^9 Hz. Supondo-se que cada iteração custe algumas dezenas de ciclos de máquina, para $N = 2^{12} = 4096$, seria necessário um tempo $\tau \approx \frac{4096^2 \times 10}{10^9} \approx 0,17$ s para realizar a transformada. Muito provavelmente seria necessário calcular a transformada inversa, o que já significa $\tau \approx 0,35$ s. Isso é um tempo relativamente alto em termos computacionais. Se para computadores modernos esse tempo é elevado, para computadores da década de 1960 quando a frequência de *clock* não chegava a 10^6 Hz, o cálculo do parágrafo acima levaria $\tau \approx 335$ s.

Nessa época, um artigo de Cooley e colaboradores [38, 39] apresentou à comunidade científica o que ficou conhecido como Transformada Rápida de Fourier. Foi um tremendo ganho em termos computacionais, pois reduziu a complexidade da transformada de N^2 para $N/2 \log_2^N$. Isso fez com que o cálculo das transformadas dadas nas Eqs. (4.54) e (4.55) que levavam $\tau \approx 335$ s fosse realizado em $\tau \approx 0,49$ s.

A FFT surge a partir de um rearranjo nos termos da DFT:

$$g(k_m) = \sum_{n=0}^{N-1} f(z_n) e^{-i \frac{2\pi}{N} nm} = \sum_{n=0}^{N/2-1} f(z_{2n}) e^{-i \frac{2\pi}{N} (2n)m} + \sum_{n=0}^{N/2-1} f(z_{2n+1}) e^{-i \frac{2\pi}{N} (2n+1)m} \quad (4.56)$$

4.3 Cálculo de Autovalores e Autovetores

Encontrar a função de onda do estado fundamental de um sistema quântico diretamente a partir de seu hamiltoniano é um processo complicado, sendo que apenas alguns sistemas conhecidos possuem soluções exatas. Nesta seção apresentamos duas abordagens, sendo a primeira conhecida como Propagação no Tempo Imaginário (*Imaginary Time Propagation*, ITP), que pode ser utilizada com os métodos descritos nas seções anteriores e a segunda sendo o Método da Iteração Inversa, que é um método específico para cálculo de autovalores e autovetores.

4.3.1 Evolução em Tempo Imaginário: Função de Onda do Estado Fundamental

A equação de Schrödinger permite um procedimento matemático segundo o qual é possível obter o estado fundamental da função de onda com uma precisão arbitrária, conhecido como Propagação em Tempo Imaginário, que envolve a substituição do tempo imaginário em vez do tempo real na equação de Schrödinger dependente do tempo. Isto conduz à derivação de um operador em tempo imaginário que resulta no decaimento exponencial de todos os estados, exceto do estado fundamental, que pode ser então aplicado a qualquer função de onda de teste, inicial, para calcular uma aproximação para o estado fundamental real.

Vamos mostrar agora como a evolução em tempo imaginário leva ao estado fundamental. Para isso, considere uma hamiltoniana independente do tempo $\mathbf{H}$ com autoestados $\Phi_n(z)$ e autoenergias dadas por E_n , ordenadas em ordem crescente de energia como $E_0 < E_1 < E_2 < \dots E_n \dots$. Para cada autovalor há também uma função de onda correspondente, que é uma solução da equação de Schrödinger para o potencial $V(z)$. Para o n -ésimo autovalor, a função de onda

$$\Phi_n(z, t) = \Phi_n(z) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (4.57)$$

é uma solução particular da equação de Schrödinger para o potencial $V(z)$, que tem como solução geral a função:

$$\Psi_n(z, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \Phi_n(z) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (4.58)$$

Substituindo t por $i\tau$ na solução geral e normalizando-a obtemos

$$\Psi(z, t) = \frac{\sum_n c_n \Phi_n(z) \exp\left(-\frac{E_n \tau}{\hbar}\right)}{\sqrt{\sum_n |c_n|^2 \exp\left(-2\frac{E_n \tau}{\hbar}\right)}} \quad (4.59)$$

que ainda pode ser reescrita como

$$\Psi(z, t) = \frac{c_0 \Phi_0(z) + \sum_{n=1}^{\infty} c_n \Phi_n(z) \exp\left(-\frac{E_n \tau}{\hbar}\right)}{\sqrt{\sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 \exp\left(-2\frac{E_n \tau}{\hbar}\right)}} = \frac{\Phi_0(z) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n}{c_0} \Phi_n(z) \exp\left(\frac{(E_0 - E_n)\tau}{\hbar}\right)}{\sqrt{1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left|\frac{c_n}{c_0}\right|^2 \exp\left(2\frac{(E_0 - E_n)\tau}{\hbar}\right)}} \quad (4.60)$$

Sendo E_0 a menor de todas as energias, as exponenciais tanto do numerador quanto do denominador da Eq. (4.60) tendem a zero quando $\tau \rightarrow \infty$, isso porque $E_0 - E_n < 0$ para qualquer $n \geq 1$. Isso significa que:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \Psi(z, t) = \Phi_0 \quad (4.61)$$

ou seja, a evolução temporal de $\Psi(z, t)$ em tempo imaginário τ até um tempo suficientemente grande ($\tau \rightarrow \infty$) convergirá para sua autofunção do estado fundamental, $\Phi_0(z)$.

Os estados excitados são obtidos através do método da ortogonalização de Gram-Schmidt, bastante comum em álgebra linear para a obtenção de uma base ortogonal a partir de um conjunto de vetores não ortogonais inicialmente.[6, 24]

Seja $\{\Phi_n(z, t)\}$ um conjunto de estados linearmente independentes, então assume-se que o autoestado fundamental é $\Psi_0(z, t) = \Phi_0(z, t)$, sendo os demais autoestados obtidos através de:

$$\begin{aligned} \Psi_0(z, t) &= \Phi_0(z, t) \\ \Psi_1(z, t) &= \Phi_1(z, t) - \langle \Psi_0(z, t) | \Phi_1(z, t) \rangle \Phi_0(z, t) \\ \Psi_2(z, t) &= \Phi_2(z, t) - \langle \Psi_0(z, t) | \Phi_2(z, t) \rangle \Phi_0(z, t) - \langle \Psi_1(z, t) | \Phi_2(z, t) \rangle \Phi_1(z, t) \\ &\vdots \\ \Psi_n(z, t) &= \Phi_n(z, t) - \sum_{i=0}^{n-1} \langle \Psi_i(z, t) | \Phi_n(z, t) \rangle \Phi_i(z, t) \end{aligned} \quad (4.62)$$

4.3.2 O Método da Iteração Inversa

O método da Iteração Inversa possui uma premissa semelhante à ideia de evolução em tempo imaginário, ou seja, um estado qualquer $\phi(z)$ pode ser escrito como uma combinação linear dos autovetores $\psi_n(z)$ do operador hamiltoniano $\mathbf{H}$ independente do tempo como:

$$\phi(z) = \sum_n a_n \psi_n(z). \quad (4.63)$$

A partir disso, utilizamos a Eq. (2.9) juntamente com o fato de que $\mathbf{H}\psi_n(z) = E_n\psi_n(z)$ para podermos escrever

$$\left(\frac{1}{\mathbf{H} - \epsilon}\right) \phi(z) = \left(\frac{1}{\mathbf{H} - \epsilon}\right) \sum_n a_n \psi_n(z) = \sum_n a_n \left(\frac{1}{E_n - \epsilon}\right) \psi_n(z), \quad (4.64)$$

onde ϵ é um número real. Quando ϵ é próximo a E_j , a contribuição de $\psi_j(z)$ em (4.63) será muito mais importante do que as demais, de modo que sucessivas aplicações de $(\mathbf{H} - \epsilon)^{-1}$ sobre $\phi(z)$ convergem rapidamente para $\psi_j(z)$ a menos de uma constante.[34, 35]

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{\mathbf{H} - E'_j} \right)^n \phi(z) = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_n a_n \left(\frac{1}{E_n - E'_j} \right)^n \psi_n(z) = A \psi_j(z) \quad (4.65)$$

Na verdade, para este método, não é necessário n muito grande, n da ordem de **dezenas** já leva autovetores e consequentemente autovalores tão ou mais precisos do que **milhares** de aplicações dos operadores de evolução em tempo imaginário.

A matriz $\left(\frac{1}{\mathbf{H} - E'_j} \right)$ é calculada com base na Eq. (4.31). Para tanto, notamos que

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^k \Psi_j^k &= -\frac{\hbar^2}{2\Delta z^2} \left[\frac{\Psi_{j+1}^k - \Psi_j^k}{m_{j+1/2}} - \frac{\Psi_j^k - \Psi_{j-1}^k}{m_{j-1/2}} \right] + V_j^k \Psi_j^k \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\Delta z^2} \left[\frac{\Psi_{j+1}^k}{m_{j+1/2}} - \frac{\Psi_j^k}{m_{j+1/2}} - \frac{\Psi_j^k}{m_{j-1/2}} + \frac{\Psi_{j-1}^k}{m_{j-1/2}} \right] + V_j^k \Psi_j^k \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\Delta z^2 m_{j+1/2}} \Psi_{j+1}^k + \left[V_j^k + \frac{\hbar^2}{2\Delta z^2} \left(\frac{1}{m_{j+1/2}} + \frac{1}{m_{j-1/2}} \right) \right] \Psi_j^k \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{2\Delta z^2 m_{j-1/2}} \Psi_{j-1}^k, \end{aligned} \quad (4.66)$$

ou seja, $\mathbf{H}^k$ é uma matriz tridiagonal como em (4.24) ou (4.25), bastando subtrair dela a matriz $\mathbb{1}E'_j$ e inverter o resultado.

A convergência do método será são boa quanto melhor for a aproximação inicial para ϵ ou E'_j . Na prática, avaliamos o potencial em uma região onde é possível que existam estados ligados, chamamos o mínimo dessa região de ϵ_0 e o máximo de ϵ_m . Criamos uma sequência com m termos

$$\epsilon_i = i \frac{(\epsilon_m - \epsilon_0)}{m}, \quad i = 0, \dots, m-1, \quad (4.67)$$

que utilizamos sucessivamente no procedimento descrito pela Eq. (4.65). Em geral, valores diferentes de ϵ_i podem levar ao mesmo $\psi_j(z)$, sendo então necessário remover os repetidos. Também é possível que nenhum dos valores ϵ_i convirja para um determinado $\psi_k(z)$. Quanto maior m , maior a chance de todos os estados ligados serem encontrados.

Tanto a construção de $\phi(z)$ quanto do próprio operador hamiltoniano $\mathbf{H}$ dependem de discretizações do espaço e tempo como sugerimos nas Eqs. (4.1) e (4.2), respectivamente. Para o caso de heteroestruturas semicondutoras com potenciais do tipo poço quântico, ou semelhantes, muitas vezes é interessante destinar mais pontos para a região de interesse (poço) e menos para as extremidades. Em geral isso resulta em uma melhor representação da região ativa, com menor custo computacional. Entretanto, observamos que sempre que existe em cena algo que deixe as extremidades com algum desnível de energia, situação muito comum quando existe a aplicação de um campo elétrico estático, a convergência deste método se torna muito melhor para malhas igualmente espaçadas.

5 Validação dos Métodos Numéricos Através de Problemas com Solução Conhecida

Neste capítulo, vamos utilizar os métodos descritos no capítulo anterior para calcular a evolução temporal, os autoestados e autovalores de alguns sistemas quânticos que têm solução analítica ou que já foram abordados numericamente por autores da área.[1, 6] A intenção aqui é demonstrar que os métodos desenvolvidos neste trabalho são válidos para qualquer tipo de potencial e que reproduzem de forma precisa os resultados analíticos. Com isso podemos sugerir que a qualidade das soluções para potenciais sem solução analítica conhecida será a mesma.

Todos os cálculos são realizados utilizando unidades atômicas, onde a massa do elétron (m_e), a carga elementar (q), a constante de Planck reduzida ($\hbar$) e a constante de Coulomb (k_e) são todas iguais a unidade. Nesse caso, a equação de Schrödinger (2.14) fica com a seguinte forma:

$$-\frac{1}{2}\partial_z^2\Psi(z_{\text{au}}, t_{\text{au}}) + V_{\text{au}}(z_{\text{au}})\Psi(z_{\text{au}}, t_{\text{au}}) = i\partial_t\Psi(z_{\text{au}}, t_{\text{au}}), \quad (5.1)$$

onde as coordenadas espaciais, temporais e a energia do potencial precisam ser convertidas para o sistema de unidades atômicas, conforme Tabela 2.

Tabela 2: Relação entre grandezas no sistema de unidades atômicas (UA) e no sistema internacional (SI) de unidades.

Unidade	Símbolo	UA	SI
Comprimento (Raio de Bohr)	a_0	1,0	$5,2917721092(17) \times 10^{-11} \text{ m}$
Energia (de Hartree)	E_H	1,0	$4,35974417(75) \times 10^{-18} \text{ J}$
Tempo	$\hbar/E_H$	1,0	$2,418884326505(16) \times 10^{-17} \text{ s}$
Massa (do elétron livre)	m_e	1,0	$9,10938291(40) \times 10^{-31} \text{ kg}$

5.1 Evolução Temporal: Pacote de Onda Plana

Nesta seção testamos os três métodos de evolução temporal (Runge-Kutta, Crank-Nicolson e Pseudo-Espectral) para evoluir um pacote de onda gaussiano. Como o pacote de onda é representado de forma discreta no espaço com uma precisão Δz e cada passo de evolução avança Δt no tempo, variamos estes dois parâmetros, também levando em conta os efeitos de borda, com o objetivo de identificar os melhores valores a serem utilizados para cada método e para cada tamanho de sistema. Ao final, fizemos uma análise que nos permite assumir que o método Pseudo-Espectral é muito mais rápido e preciso do que os outros dois em praticamente todas as situações.

Um pacote de onda plana é uma construção teórica onde uma partícula pode ser representada por uma função de onda composta por uma combinação de autoestados de uma hamiltoniana com $V(z) = 0$. Os autoestados dessa hamiltoniana são ondas planas que se propagam da direita para a esquerda ou vice-versa. O pacote de onda seria então uma combinação muito cuidadosa de autoestados que se cancelam ou se somam em diferentes posições do espaço dando origem à esta partícula relativamente bem localizada.

Vamos adotar um pacote de onda gaussiano, que representamos por [36]

$$\Psi(z, 0) = \frac{1}{\sqrt[4]{2\pi\sigma_z^2}} \exp\left(ik_0z - \frac{(z - z_0)^2}{4\sigma_z^2}\right), \quad (5.2)$$

onde k_0 é o vetor de onda da partícula com momento $p_0 = \hbar k_0$ e energia inicial E_0 dada pela relação: $E_0(k_0) = \hbar\omega(k_0) = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$.

Existe uma solução analítica para a evolução temporal desse pacote de onda que é dada por [40]

$$\Psi(z, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F}[\Psi(z, 0)] e^{i\varphi(k, t)} dk, \quad (5.3)$$

onde $\mathcal{F}[\Psi(z, 0)]$ é a transformada de Fourier de $\Psi(z, 0)$ e $\varphi(k, t) = kz - \omega(k)t$.

Nós definimos um pacote de onda arbitrário, evoluindo-o no tempo de acordo com as propriedades listadas na Tabela 3, e aplicamos as técnicas numéricas descritas no Capítulo 4. A solução analítica fornecida pela Eq. (5.3) foi utilizada para avaliar a qualidade de cada evolução.

Tabela 3: Características do pacote de onda analisado.

$\langle z_i \rangle$	$\langle z_f \rangle$	E_0
-20,0 Å	+20,0 Å	150,0 eV

Para cada um dos métodos (Crank-Nicolson, Runge-Kutta e Pseudo-Espectral) foram variados:

- (linearmente) o tamanho L da malha espacial entre 100 e 1000 Å, para identificar a influência de efeitos de borda;
- (exponencialmente) o número de pontos N do espaço entre 256 e 2048, para identificar a influência do nível de amostragem espacial;
- (exponencialmente) o passo de tempo Δt entre 1×10^{-20} e 1×10^{-16} segundos, para identificar a estabilidade do método.

A qualidade¹ de cada evolução foi analisada de acordo com os seguintes parâmetros:

¹ Estamos usando a notação $\mathbf{Q}$ para a métrica que indica qualidade e $\mathbf{P}$ para a métrica de performance.

- **Q₁** a conservação da norma [Eq. (5.5)], ou seja, a integral de $|\Psi(z, t)|^2$ em todo o espaço não pode variar;
- **Q₂** o desvio padrão [Eq. (5.7)] do pacote de onda deve aumentar, mas de acordo com o aumento observado na solução analítica;
- **Q₃** não deve surgir obliquidade [Eq. (5.8)] durante a evolução;
- **P₁** o tempo de processamento, sendo este um parâmetro mais relacionado à performance do que à qualidade em si.

Computacionalmente falando, tanto as evoluções numéricas quanto as evoluções analíticas são (ou pelo menos deveriam ser) transformações unitárias $U : \mathbb{C}^N \rightarrow \mathbb{C}^N$, ou seja, recebem um vetor $\Psi(z, 0)$ do espaço $\mathbb{C}^N$ e devolvem um vetor $\Psi(z, t)$ no mesmo espaço. Sendo assim, analisar a qualidade de um pacote de onda evoluído numericamente implica observar sua semelhança ponto a ponto com um pacote de onda evoluído analiticamente e também garantir que as propriedades relacionadas à distribuição de probabilidade que ela representa sejam mantidas. Por esta razão adotamos descrições estatísticas para fazer as avaliações de qualidade.

De acordo com a terminologia utilizada em Estatística, a expressão que fornece o n -ésimo momento da variável z submetido à função densidade de probabilidade $|\Psi(z, t)|^2$ é dada por: [41]

$$\langle z^n \rangle(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^\dagger(z, t) z^n \Psi(z, t) dz. \quad (5.4)$$

Tomamos liberdade de identificar o momento "zero", como a norma $A(t)$ da função densidade de probabilidade, isto é:

$$A(t) = \langle z^0 \rangle(t). \quad (5.5)$$

Em Estatística, esse valor deve, em geral, ser igual à unidade, mas em Mecânica Quântica isso só é verdade se a distribuição corresponder à um autoestado estacionário de uma base de estados ortonormais. O pacote de onda com o qual lidamos é uma sobreposição de estados estacionários, então é natural que sua norma seja diferente da unidade.

O primeiro momento em torno da média, Eq. (5.6), representa a posição média $\mu(t)$, ou mais provável, de se encontrar o pacote de onda, ou seja,

$$\mu(t) = \frac{\langle z \rangle(t)}{A(t)}. \quad (5.6)$$

O desvio padrão $\sigma(t)$ é definido como sendo a dispersão do segundo momento em torno da média, isto é: [41]

$$\sigma(t) = \frac{\sqrt{\langle z^2 \rangle(t) - \mu^2(t)}}{A(t)}. \quad (5.7)$$

A obliquidade $\gamma(t)$, que é uma medida da simetria da função densidade de probabilidade, é definida como: [41]

$$\gamma(t) = \frac{\langle z^3 \rangle(t) - 3\mu(t)\sigma^2(t) - \mu^3(t)}{\sigma^3(t)}. \quad (5.8)$$

Na Figura 7 ilustramos como o desvio padrão e a obliquidade alteram a forma de uma função densidade de probabilidade.

Para que possamos combinar os parâmetros de qualidade em uma única métrica, utilizamos a distância de Minkowski [42], definida na Eq. (5.13), que representa o quão distante dois vetores estão entre si. Seria possível utilizar somente esta métrica para comparar os pacotes de onda evoluídos numericamente e analiticamente, mas perderíamos a sensibilidade em relação aos parâmetros de qualidade que queremos observar.

A ideia aqui é definir um vetor:

$$X(t) = (\mathcal{A}(t), \mathcal{S}(t), \mathcal{G}(t)), \quad (5.9)$$

que pode ser calculado em qualquer instante de tempo para um pacote de onda evoluído

Figura 7: Nos três quadros superiores é mostrado o efeito do desvio padrão em uma distribuição de probabilidade. Quanto menor o desvio padrão, mais estreita, e quando maior o desvio padrão, mais larga é a distribuição de probabilidade. Nos três quadros inferiores é mostrado o efeito da obliquidade em uma distribuição de probabilidade. Uma obliquidade menor do que zero implica em uma distribuição com maior área do lado esquerdo, ao passo que uma obliquidade maior do que zero implica em uma distribuição com maior área do lado direito.

numericamente ou analiticamente, onde:

$$\mathcal{A}(t) = \frac{A(t)}{A(0)}, \quad (5.10)$$

$$\mathcal{S}(t) = \sigma(t), \quad (5.11)$$

$$\mathcal{G}(t) = \gamma(t). \quad (5.12)$$

Se chamarmos de $X(t)$ o vetor referente ao pacote de onda evoluído numericamente e de $Y(t)$ o vetor referente ao pacote de onda evoluído analiticamente, então a distância de Minkowski *com parâmetro* p é dada pela expressão:

$$D_p(X(t), Y(t)) = \left(\sum_{i=1}^3 |X_i(t) - Y_i(t)|^p \right)^{1/p}. \quad (5.13)$$

É importante notar que os parâmetros $\mathcal{A}(t)$, $\mathcal{S}(t)$ e $\mathcal{G}(t)$ possuem dimensões e escalas diferentes, fazendo-se necessário um ajuste de escala que pode ser feito através de:

$$\mathbb{A}(t) = \frac{\mathcal{A}(t) - \langle \mathcal{A}(t) \rangle}{\sigma(\mathcal{A}(t))}, \quad (5.14)$$

$$\mathbb{S}(t) = \frac{\mathcal{S}(t) - \langle \mathcal{S}(t) \rangle}{\sigma(\mathcal{S}(t))}, \quad (5.15)$$

$$\mathbb{G}(t) = \frac{\mathcal{G}(t) - \langle \mathcal{G}(t) \rangle}{\sigma(\mathcal{G}(t))}, \quad (5.16)$$

Veja que cada um destes valores são calculados para cada resultado final (numérico ou analítico), então estas médias e desvios-padrão referem-se ao conjunto de todos os resultados que serão obtidos, ou seja, são calculados sobre o universo das 350 combinações de $\{L, N, \Delta t\}$.

Sendo assim, a distância de Minkowski (que em geral iremos calcular usando $p = 3$) assume a forma final:

$$D_3(\mathbb{X}(t), \mathbb{Y}(t)) = \left(\sum_{i=1}^3 |\mathbb{X}_i(t) - \mathbb{Y}_i(t)|^3 \right)^{1/3}. \quad (5.17)$$

A vantagem de se utilizar a métrica de Minkowski é que ela valoriza qualquer uma das medidas que se tornar grande em relação às demais. Isso é interessante porque de nada adianta uma combinação de parâmetros $\{L, N, \Delta t\}$ que conserve a norma e aumente o desvio padrão de forma adequada, mas que torne a onda completamente oblíqua, o mesmo valendo para um aumento incorreto no desvio padrão ou não conservação da norma. A escolha do parâmetro $p = 3$ é totalmente arbitrária, não há nada de especial nesse caso.

Prosseguindo com nossa análise, variando os parâmetros $\{L, N, \Delta t\}$, obtivemos 350 combinações de resultados para o método Pseudo-Espectral. Entretanto para os métodos de Runge-Kutta e Crank Nicolson, algumas combinações de parâmetros foram evitadas para não violar a estabilidade dos métodos. Além disso, para estes dois últimos métodos, ocorreram muitas vezes estouro de pilha e divergência do algoritmo, mesmo para parâmetros que deveriam ser estáveis.

Na Figura 8 mostramos a métrica de Minkowski $D_3(\mathbb{X}, \mathbb{Y})$ em função do tempo de processamento, para cada um dos métodos analisados. Este gráfico mostra que não existe uma relação simples entre tempo de processamento e a qualidade dos algoritmos, ou seja, existem parâmetros que convergem com ótima qualidade em um tempo curto e parâmetros que levam a uma baixa qualidade levando um tempo longo. Isso é bom, pois indica a possibilidade de encontrarmos bons parâmetros que levem rapidamente à um resultado de qualidade.

Apesar de os gráficos relacionados aos métodos de Runge-Kutta e Crank-Nicolson serem bastante parecidos, o gráfico relacionado ao método Pseudo-Espectral revela que

Figura 8: Distância de Minkowski dada pela Equação (5.17) para os três métodos utilizados (Pseudo-Espectral, Runge-Kutta e Crank-Nicolson). Da maneira como estruturamos, quanto menor a distância de Minkowski, melhor a qualidade do método. Cada ponto representa uma combinação de parâmetros $\{L, N, \Delta t\}$, que é representada somente pelo tempo que o algoritmo leva para convergir e a qualidade do resultado.

este método permite a obtenção de resultados de maior qualidade em um curto período de tempo se comparado com os demais. Isto pode ser visto observando o canto inferior esquerdo dos gráficos na Figura 8.

O algoritmo utilizado para gerar a Figura 8 pode ser encontrado no Anexo A.1.

5.2 Cálculo de Níveis de Energia: Oscilador Harmônico Quântico

Embora na seção anterior tenhamos verificado a melhor precisão e performance do método Pseudo-Espectral na evolução temporal de um sistema quântico, ainda precisamos conferir sua qualidade em relação a obtenção de autovalores e autovetores, o que se dá através da evolução em tempo imaginário (para obter o estado fundamental) juntamente com a ortogonalização de Gram-Schmidt (para obter os estados excitados).

Nesta seção testamos o método Pseudo-Espectral para obtenção das autofunções e autoenergias de um problema com solução analítica conhecida. É feito um estudo do tempo de convergência do algoritmo a fim de atingir máxima precisão em relação aos resultados analíticos.

O oscilador harmônico quântico é amplamente estudado nos livros texto de Mecânica Quântica não só por ser um caso excepcional para o qual existe uma solução analítica, mas por ser uma boa aproximação para muitas situações em que, na vizinhança de um ponto, um potencial é aproximadamente parabólico [40].

Em uma dimensão, o potencial correspondente ao oscilador harmônico quântico, é descrito na equação:

$$V(z) = \frac{m_e \omega^2 z^2}{2}, \quad (5.18)$$

onde m_e = autoenergias deste potencial são obtidas através de

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (5.19)$$

e os autoestados através de

$$\psi_n(z) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{m_e \omega}{\pi \hbar} \right)^{1/4} \exp \left(-\frac{m_e \omega z^2}{2 \hbar} \right) H_n \left(\sqrt{\frac{m_e \omega}{\hbar}} z \right), \quad (5.20)$$

como é possível encontrar em praticamente todo texto sobre Mecânica Quântica [40]. As funções $H_n(z)$ são polinômios de Hermite,

$$H_n(z) = (-1)^n e^{z^2} \frac{d^n}{dz^n} e^{-z^2}. \quad (5.21)$$

Utilizamos o método de evolução Pseudo-Espectral em tempo imaginário para obter as autoenergias e autoestados do potencial na Eq. (5.18). Não há ganho de precisão

ao utilizar os métodos de Crank-Nicolson ou Range-Rutta, há somente um grande esforço computacional que se traduz em um longo tempo de processamento.

Definimos uma malha espacial de comprimento $L = 100 \text{ \AA}$, dividida em $N = 2048$ pontos. A frequência ω utilizada corresponde à um comprimento de onda $\lambda = 8,1 \mu\text{m}$, através de $\omega = 2\pi c/\lambda$.

Como sabemos que esta combinação de $\{L, N, \Delta t\}$ é estável para o método Pseudo-Espectral, comparamos os autoestados obtidos numericamente ($\{\varphi_n(z)\}$) e o autoestados analíticos ($\{\psi_n(z)\}$) dados pela Eq. (5.20) utilizando somente a distância euclidiana quadrática

$$D_e(\varphi_n, \psi_n) = \sqrt{\sum_i |\varphi_n(z_i) - \psi_n(z_i)|^2}, \quad (5.22)$$

onde o índice i corresponde a cada ponto da malha espacial discreta utilizada.

Na Figura 9 mostramos os primeiros seis autoestados e autovalores obtidos numericamente.

Nas Figuras 10 e 11 mostramos a diminuição do erro dado pela Eq. (5.22) em função do tempo de processamento e do número de iterações, respectivamente. Em ambas

Figura 9: Autoestados e autovalores para um elétron de massa m_e em um potencial tipo oscilador harmônico obtidos através do método Pseudo-Espectral. Nestes cálculos utilizamos $\omega = 2,3 \times 10^{14} \text{ rad/s}$, equivalente a um comprimento de onda $\lambda = 8,1 \mu\text{m}$.

Figura 10: Erro cometido no cálculo dos autoestados para um elétron de massa m_e submetido ao potencial oscilador harmônico quântico dado pela Eq. (5.22) com $\omega = 2,3 \times 10^{14}$ rad/s (equivalente a um comprimento de onda $\lambda = 8,1\mu\text{m}$) em função do tempo em segundos para calcular cada autoestado.

as figuras é possível ver que o erro cometido no cálculo de cada autoestado $\varphi_i(z)$ se propaga para todos os outros estados $\varphi_j(z)$ com $j > i$. Isto se deve à utilização da ortogonalização de Gram-Schmidt, Eqs. (4.62), que precisa ortogonalizar cada autoestado $\varphi_j(z)$ em relação a todas os outros autoestados $\varphi_i(z)$, com $j > i$.

Figura 11: Erro cometido no cálculo dos autoestados para um elétron de massa m_e submetido ao potencial oscilador harmônico quântico dado pela Eq. (5.22) com $\omega = 2,3 \times 10^{14}$ rad/s (equivalente a um comprimento de onda $\lambda = 8,1\mu\text{m}$) em função do número de iterações para calcular cada autoestado.

O algoritmo utilizado na obtenção desses autoestados e autovalores pode ser verificado no Anexo A.2.

A grande precisão obtida, sobretudo para os estados de menor energia, revela que o método Pseudo-Espectral é muito eficiente na obtenção de autovalores e autovetores, entretanto, o tempo de processamento neste caso é um pouco longo. Este foi um primeiro teste, onde confrontamos o método com a solução analítica de um potencial bastante específico. Vamos na próxima seção analisar um potencial mais parecido com aqueles observados em heteroestruturas semicondutoras do tipo poço quântico.

5.3 Cálculo de Níveis de Energia: Poço Quântico

Na seção anterior verificamos a grande precisão do método Pseudo-Espectral em relação a solução analítica do oscilador harmônico quântico. Entretanto, isto só significa que ele está de acordo com a Mecânica Quântica pura. Nesta dissertação estamos interessados em sistemas físicos onde precisaremos introduzir termos semi-clássicos e até mesmo fenomenológicos, por esta razão precisamos verificar se o método segue preciso e eficiente quando aplicado a sistemas um pouco mais complexos. Nesta seção analisamos um poço quântico simples, porque além de possuir solução analítica, é um potencial bastante semelhante aos potenciais observados em heteroestruturas semicondutoras.

Um poço quântico é uma construção teórica a respeito de uma região no espaço onde o potencial é representado por

$$V(z) = \begin{cases} 0, & |z| \leq a/2 \\ V_b, & |z| > a/2, \end{cases} \quad (5.23)$$

onde a é a largura do poço. Esta estrutura demonstrou ser uma ótima descrição para algumas heteroestruturas semicondutoras.[11] Dos textos de Mecânica Quântica sabemos que existem duas equações transcendentais que os autovalores E_n deste potencial precisam obedecer: [7]

$$\tan \left(\sqrt{\frac{a^2 m_e^* E_n}{2\hbar^2}} \right) = \sqrt{\frac{(V_b - E_n)}{E_n}}, \quad (5.24a)$$

$$\cot \left(\sqrt{\frac{a^2 m_e^* E_n}{2\hbar^2}} \right) = -\sqrt{\frac{(V_b - E_n)}{E_n}}. \quad (5.24b)$$

Nós podemos resolver as equações (5.24a) e (5.24b) utilizando o método de Newton-Raphson para encontrar raízes de equações se fizermos:

$$f(E_n) = \tan \left(\sqrt{\frac{a^2 m_e^* E_n}{2\hbar^2}} \right) - \sqrt{\frac{(V_b - E_n)}{E_n}} = 0, \quad (5.25a)$$

$$g(E_n) = \cot \left(\sqrt{\frac{a^2 m_e^* E_n}{2\hbar^2}} \right) + \sqrt{\frac{(V_b - E_n)}{E_n}} = 0. \quad (5.25b)$$

Nós escolhemos analisar um potencial com $V_b = 1,0$ eV e variamos a largura a entre $10,0 \text{ \AA}$ e $80,0 \text{ \AA}$. Na Figura 12 mostramos as autoenergias obtidas através das raízes das equações (5.25a) e (5.25b), alguns pontos posicionados aleatoriamente fora das curvas principais se devem a divergência do algoritmo de Newton-Raphson utilizado. Deixamos propositalmente para evidenciar o tipo de erro em que se pode incorrer mesmo através de uma abordagem pseudo-analítica, ou seja, onde a solução para um problema com solução analítica fica dependente de um último passo, no caso a solução de raízes, através de uma técnica numérica bastante confiável.

Na Figura 13 mostramos as autoenergias obtidas através do método Pseudo-Espectral. É interessante observar que não ocorrem pontos posicionados aleatoriamente fora das curvas. Na Figura 14 mostramos as autoenergias da Figura 12 sobrepostas com as da Figura 13, para fins de comparação visual.

Em nosso algoritmo utilizamos a ortogonalização de Gram-Schmidt para obter estados além do fundamental fornecido pelo método Pseudo-Espectral simples. Em princípio, esta ortogonalização nos permite calcular autoestados ortogonais indefinidamente. Acima do topo do poço existe um contínuo de estados, de modo que se prosseguirmos utilizando nossa malha espacial que é finita de largura L , incorreríamos em um erro

Figura 12: Autoenergias de estados possíveis para um elétron de massa m_e dentro de um poço quântico de altura $V_b = 1,0$ eV em função da largura, obtidos através da solução das raízes das equações (5.25a) e (5.25b). Alguns pontos posicionados aleatoriamente entre as curvas se devem a divergência do algoritmo de Newton-Raphson utilizado.

Figura 13: Autoenergias de estados possíveis dentro de um poço quântico de altura $V_b = 1,0$ eV em função da largura, obtidos através do método Pseudo-Espectral.

devido ao fato de o método Pseudo-Espectral supor condições de contorno periódicas. Portanto, é importante parar de calcular novos estados assim que a autoenergia de um novo nível obtido ultrapassar o topo do poço. Por simplicidade e rapidez, nosso algoritmo primeiro calcula o número de estados através da solução analítica, para ter uma estimativa

Figura 14: Autoenergias de estados possíveis para um elétron de massa m_e dentro de um poço quântico de altura $V_b = 1,0$ eV em função da largura, obtidos através do método Pseudo-Espectral em branco e através da solução das raízes das equações (5.25a) e (5.25b) em preto. Vale lembrar que alguns pontos pretos posicionados aleatoriamente entre as curvas se devem a divergência do algoritmo de Newton-Raphson utilizado.

Figura 15: Autoestados possíveis para um elétron de massa m_e dentro de um poço quântico de altura $V_b = 1,0$ eV e largura $50,0$ Å, obtidos através do método Pseudo-Espectral. As autoenergias deste poço podem ser conferidas na Tabela 4.

de quantos níveis precisamos calcular. Como o método de Newton-Raphson se mostrou um pouco instável nesta aplicação as vezes obtemos mais níveis do que deveríamos, ou seja, talvez nosso algoritmo disponível no Anexo A.2 calcule alguns desses níveis acima da altura do poço, mas que devem ser ignorados. É importante ressaltar que o método Pseudo-Espectral nos fornece tanto as autoenergias quanto os autoestados. Para ilustrar este fato, mostramos os autoestados de um poço de altura $1,0$ eV e largura $50,0$ Å na Figura 15.

Tabela 4: Autoenergias de um elétron de massa m_e dentro de poço quântico de altura $1,0$ eV e largura $50,0$ Å. Os valores analíticos foram obtidos através de solução das raízes das equações (5.25a) e (5.25b) enquanto que os valores numéricos foram obtidos através do método Pseudo-Espectral.

Autoenergia	Valor Analítico (eV)	Valor Numérico (eV) (este trabalho)	Erro (%)
E_0	0,012937	0,012952	0,111857
E_1	0,051700	0,051752	0,101488
E_2	0,116129	0,116235	0,091498
E_3	0,205930	0,206108	0,086792
E_4	0,320603	0,320874	0,084524
E_6	0,620440	0,620929	0,078811
E_7	0,800413	0,801022	0,076099
E_8	0,982859	0,984052	0,121385

A concordância entre resultados numéricos e analíticos dos níveis de energia mostrados na Tabela 4 é muito boa, tanto em valores relativos (erros da ordem de 0,1 %) quanto em valores absolutos (erros da ordem de 0,05 meV para os primeiros dois níveis, que são em geral os mais importantes nos sistemas de interesse deste trabalho).

A precisão do método Pseudo-Espectral verificada nesta seção já nos permite utilizá-lo em outros sistemas, desde que a variação espacial da massa efetiva não seja importante, como já mencionado outras vezes. Na próxima seção estudamos (como forma de verificar nosso domínio sobre a técnica) um sistema reportado na literatura onde os autores utilizaram o próprio método Pseudo-Espectral para obter os autoestados e autovalores de um potencial de interessa da área de Química Quântica.

5.4 Cálculo de Níveis de Energia: Poço Duplo Assimétrico

Nesta seção testamos o método Pseudo-Espectral para obtenção das autofunções e autoenergias de um problema com solução analítica e numérica reportada na literatura. Utilizamos a técnica de evolução em tempo imaginário para obter o primeiro estado e ortogonalização de Gram-Schmidt para obter os demais.

Este potencial é de grande interesse para o estudo de vibrações e espalhamento em moléculas hidrogenóides. Apesar de não existir uma solução completamente analítica, Zhirnov e Turev [43] propuseram uma aproximação bastante eficiente que possibilitou a obtenção dos autoestados e autovalores em 1979. Em 1982, Feit, Fleck e Steiger [1] utilizaram um método Pseudo-Espectral para obter autoestados e autovalores deste potencial, em grande acordo com a solução proposta por Zhirnov e Turev [43]. Nestes cálculos utilizamos um maior número de pontos (2048) na malha espacial e um passo de tempo menor (1×10^{-20} s) do que aqueles usados (512 e $1,386 \times 10^{-18}$ s) pelos autores do estudo numérico de Feit e colaboradores, [1] com o objetivo de verificar se era possível obter uma precisão ainda melhor, tendo como alvo os valores reportados pelos autores que propuseram a aproximação analítica.

A forma do poço duplo assimétrico investigada é dada por:

$$V(x) = -k_2x^2 + k_3x^3 + k_4x^4, \quad (5.26)$$

onde $k_2 = +7,0$, $k_3 = +0,5$ e $k_4 = +0,1$. No caso deste potencial, os autores sugerem a utilização da massa efetiva do elétron como sendo $m_e^* = 0,5$ (em unidades atômicas). O perfil deste potencial é mostrado na Figura 16 juntamente com seus autoestados para os primeiros 9 níveis de energia.

Na Tabela 5 é feita a comparação entre os resultados obtidos utilizando o método Pseudo-Espectral e aqueles obtidos pelos autores Feit, Fleck e Steiger [1]. Vemos que

Figura 16: Nove primeiras autofunções para um elétron com massa efetiva $m_e^* = 0,5$ (unidades atômicas) dentro de um poço duplo assimétrico obtidas pelo método Pseudo-Espectral. As autofunções estão em grande acordo com os resultados analíticos obtidos por Zhirnov e Turev [43].

nossos resultados se aproximam mais dos resultados de Zhirnov e Turev [43] para a maioria dos níveis de energia, sendo a única exceção o nível 3.

Tabela 5: Comparação entre o método Pseudo-Espectral e resultados numéricos obtidos por Feit, Fleck e Steiger [1] e valores analíticos obtidos por Zhirnov e Turev [43]. Todos os valores estão em unidades atômicas.

n	Ref.[1]	Ref.[43]	Pseudo-Espectral (este trabalho)
0	-12,258438	-12,258799	-12,258812
1	-6,045418	-6,045687	-6,045697
2	-5,286089	-5,286859	-5,286911
3	-0,646627	-0,646541	-0,646958
4	0,691204	0,690390	0,690299
5	4,053229	4,052355	4,052223
6	7,368937	7,367668	7,367444
7	11,235521	11,233904	11,233544
8	15,431918	15,429861	15,429334

5.5 Fotocorrente e Absorção em Poço Quântico de GaAs com Barreiras de AlGaAs

Nesta seção calculamos a fotocorrente e o espectro de absorção de uma estrutura proposta em 2011 por Degani et al [6] com o propósito de reduzir a corrente de escuro² em fotodetectores.

Tanto para o cálculo da fotocorrente quanto para o cálculo do espectro de absorção, é necessário conhecer os estados ligados do sistema. Nesta seção decidimos testar o método da Iteração Inversa para obter as autofunções e autoenergias. Este método demonstrou-se mais eficiente nesta tarefa de calcular autofunções do que o método Pseudo-Espectral. Entretanto, o método da Iteração Inversa só atinge sua performance máxima quando as autoenergias são conhecidas, mesmo que aproximadamente. Por esta razão seguimos utilizando os dois em paralelo, verificando grande concordância entre os resultados obtidos por ambos. Identificamos que a melhor estratégia é utilizar o método Pseudo-Espectral para obter as autoenergias pelo menos uma vez, depois disso sendo possível utilizar estas autoenergias como chutes iniciais para o método da Iteração Inversa, pois estes valores seguem úteis mesmo que haja alguma leve alteração no sistema, como a aplicação de uma diferença de potencial fraca, como veremos a seguir.

Na Figura 17 é mostrada a estrutura proposta pelos referidos autores, bem como o perfil de potencial resultante. É importante observar que na banda de condução existe um poço cercado por barreiras. Os estados ligados são mostrados na Figura 18, onde é possível ver que além de um estado dentro do poço existem mais dois estados confinados pelas barreiras, mas que possuem energias acima do topo do poço.

Uma vez conhecidas as autofunções e autoenergias, utilizamos o método Pseudo-Espectral para evoluir estas autofunções no tempo. Apesar de o método Pseudo-Espectral não permitir que seja considerada a variação espacial da massa efetiva³, os autores sugerem que é uma boa aproximação tomar a massa efetiva do elétron como sendo a massa efetiva do GaAs ao longo de toda a estrutura.[6]

A fotocorrente ocorre quando fótons são capazes de excitar elétrons confinados em poços quânticos. Para simular a incidência de fótons, adicionamos no hamiltoniano um campo elétrico variável de frequência angular ω e consequentemente energia $E = \hbar\omega$. Uma outra questão é que uma vez excitado por um fóton, um elétron não tem direção preferencial no potencial da Figura 17. Uma solução para isso é adicionar uma diferença de potencial na estrutura, criando um viés para que o elétron se desloque preferencialmente para um dos lados e assim possamos estimar uma fotocorrente líquida não nula.

² Elétrons confinados em poços quânticos podem eventualmente ser excitados através da interação com fônons da rede.

³ Dentro da aproximação da massa efetiva, como existem regiões do material com diferentes concentrações de Al, a massa efetiva do elétron tende a ser diferente em cada uma delas.

Figura 17: Estrutura semicondutora proposta por Degani et al [6] com a finalidade de intensificar a fotocorrente para um determinado comprimento de onda ao mesmo tempo em que reduz a corrente de escuro. Na região L o material é somente GaAs. Nas regiões B o material é $\text{Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{As}$. Já nas regiões D e nas laterais o material é $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$.

Figura 18: Autofunções e autoenergias de um potencial como o da Figura 17 obtidos através do método da Iteração Inversa.

Na prática, uma camada de material fortemente dopado é posicionada ao redor da estrutura, de modo que nesta região o potencial é praticamente constante, como em um metal.[7] O hamiltoniano completo do sistema, levando em consideração a diferença de potencial e o campo elétrico variável assume então a forma [6]

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m(z)} \frac{\partial}{\partial z} + V(z) - \begin{cases} ez_L(F_{est} + F_{osc} \sin(\omega t)) & \text{se } z \leq z_L \\ ez(F_{est} + F_{osc} \sin(\omega t)) & \text{se } z_L \leq z \leq z_R \\ ez_R(F_{est} + F_{osc} \sin(\omega t)) & \text{se } z \geq z_R \end{cases} \quad (5.27)$$

onde F_{est} é a intensidade do campo estático devido à diferença de potencial, F_{osc} é a intensidade do campo elétrico oscilante, z_L e z_R são os pontos em z imediatamente a esquerda e a direita das barreiras, respectivamente, como indicados na Figura 17.

Como a diferença de potencial afeta o dispositivo de forma constante ao longo de todo o cálculo, obtemos os autovalores e autovetores já em sua presença, ou seja, com $F_{est} \neq 0$ e $F_{osc} = 0$, assim como fazem os referidos autores.[6]

Supomos a existência de um elétron no estado fundamental e no instante $t = 0$ fazemos $F_{osc} \neq 0$. Apesar de termos optado por utilizar o método Pseudo-Espectral, a evolução temporal pode ser feita com os métodos de Runge-Kutta ou Crank-Nicolson, sendo estes dois fortemente recomendados no caso em que a massa efetiva não seja tomada como constante ao longo de toda a estrutura.

Sabemos que os métodos de Runge-Kutta e Crank-Nicolson podem fazer uso do esquema indicado na Eq. (4.31) para levar em conta a variação espacial da massa efetiva ao longo da heteroestrutura. Entretanto, o método de Runge-Kutta envolve cinco produtos de matrizes $N \times N$ enquanto que o método de Crank-Nicolson necessita de uma inversão de matriz e mais dois produtos, fazendo deles métodos bastante custosos computacionalmente. Apesar de não permitir a consideração da variação espacial da massa efetiva, o método Pseudo-Espectral é substancialmente mais rápido.

Como utilizamos o operador de evolução temporal do método Pseudo-Espectral, precisamos atenuar partes da função de onda que atinjam alguma das extremidades do sistema. Na literatura encontramos algumas referências ao uso do potencial imaginário, ou potencial óptico, capaz de absorver a função de onda incidente sobre ele.[3, 6, 44] Entretanto, obtivemos melhores resultados com um procedimento mais simples, onde a cada passo de tempo, multiplicamos a função de onda por um potencial absorvedor, conforme mostramos na Figura 19. No alto da figura mostramos o gráfico do potencial absorvedor $A(z)$. No gráfico central a função $F(z) = \sin(z)$. No gráfico inferior mostramos o produto de $A(z) \times F(z)$ onde podemos observar a eficiente atenuação da função $F(z)$ nas extremidades do sistema pelo potencial absorvedor.

Figura 19: Exemplo de como o potencial absorvedor $A(z)$ da Eq. (5.28) age sobre uma função nas proximidades das extremidades do sistema. No caso é mostrada apenas sua ação sobre uma função $\sin(z/2 + 1)$.

A equação do potencial absorvedor é dada por

$$A(z) = \begin{cases} \frac{1}{1+\exp(-(z+0,45L)/5)} & \text{se } z \leq 0 \\ \frac{1}{1+\exp(-(0,45L-z)/5)} & \text{se } z > 0, \end{cases} \quad (5.28)$$

onde L é o tamanho to sistema. Os valores 0,45 e 5 foram obtidos por tentativa e erro, com a intenção de comprometer o mínimo possível a malha espacial e ainda assim garantir que a função de onda vá a zero nas extremidades.

A fotocorrente mostrada na Figura 20 é calculada de acordo com a Eq. (2.35) por um período de 10^{-12} s, com incrementos de 10^{-17} s, ou seja, são realizados 10^5 aplicações do operador de evolução temporal sobre o estado inicial. O algoritmo utilizado pode ser conferido no Anexo A.5.

A comparação do espectro da Figura 20 com aquele mostrado na Figura 21 (retirado do trabalho de Degani e colaboradores [6]) mostra que obtivemos um espectro de fotocorrente muito semelhante, especialmente no que diz respeito à posição dos máximos.

Os níveis de energia (para $F_{est} = 0$) deste sistema (obtidos tanto por nós quanto por Degani et al) são $E_0 = -112,292$ meV, $E_1 = 40,881$ meV e $E_2 = 134,967$ meV, o que significa que o primeiro máximo deveria ocorrer em $E_1 - E_0 \approx 153$ meV, enquanto que o segundo deveria ocorrer em $E_2 - E_0 \approx 247$ meV. Isso significa que tanto o nosso procedimento quanto o de Degani et al reproduzem a energia esperado do primeiro máximo, mas falham na localização do segundo.

Diferentemente do que é feito para a fotocorrente, no caso do espectro de absorção,

Figura 20: Fotocorrente calculada neste trabalho para um potencial como o indicado na Figura 17.

os referidos autores sugerem não utilizar a diferença de potencial estática para enviezar o momento das partes da função de onda que eventualmente venham a tunelar por uma das barreiras. Para o cálculo do espectro de absorção, utilizamos a Eq. (2.64). Neste caso, o potencial absorvedor da Eq. (5.28) com os valores 0,45 e 5 não foi suficiente para reduzir o ruído, como é possível observar na Figura 22. Apesar de o primeiro pico de absorção ocorrer precisamente quando a frequência do campo elétrico equivale (em energia) à energia de transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado (~ 153 meV), o segundo pico que deveria ocorrer em aproximadamente ~ 247 meV ocorre acima de 300 meV. Os

Figura 21: Fotocorrente e espectro de absorção obtidos na referência [6]. As curvas em azul são atribuídas à estrutura do poço de dupla barreira que buscamos reproduzir, enquanto que as curvas em cinza são atribuídas à um poço quântico simples. Na figura (a) é mostrada a fotocorrente que possui um máximo em aproximadamente 153 meV e outro em aproximadamente 333 meV. Na figura (b) é mostrado o espectro de absorção com um único máximo em aproximadamente 153 meV e uma região ruidosa acima de 350 meV.

Figura 22: Espectro de absorção calculado neste trabalho para um potencial como o indicado na Figura 17, que reproduz parcialmente o resultado publicado na referência [6].

referidos autores não indicam, para a absorção, outro máximo além daquele referente à transição entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado.

Acreditamos que a redução do forte ruído observado na Figura 22 bem como o posicionamento errático do segundo pico possam ser corrigidos trabalhando melhor o potencial absorvedor. Em algumas tentativas obtivemos máximos nos lugares corretos, entretanto outros máximos ainda prevalecem, como na Figura 23, onde são indicados os máximos esperados e os inesperados.

Atribuímos este ruído ao mal ajuste do potencial absorvedor porque uma parcela da função de onda, que eventualmente tunela por uma das barreiras, não está sujeita a uma diferença de potencial que orienta o seu movimento em direção aos limites do sistema, como no caso da fotocorrente. O que de fato é que foi observado durante a evolução da função no tempo é que esta parcela que tunela fica avançando e regredindo em uma região do espaço (sob ação do campo elétrico oscilante), sendo contabilizada mais de uma vez a sua contribuição para a absorção.

Figura 23: Espectro de absorção calculado neste trabalho para um potencial como o indicado na Figura 17, onde são observados máximos nas posições corretas (~ 153 meV e ~ 247 meV), mas também alguns máximos imprevistos, atualmente atribuídos ao mal ajuste do potencial absorvedor.

6 Efeitos da Tensão e Segregação do Índio (In) em Poços Quânticos de InGaAs/GaAs

O poço quântico de InGaAs/GaAs é obtido intercalando-se camadas de InGaAs entre camadas de GaAs. Além de sua importância tecnológica, este sistema representa um excelente teste para os procedimentos numéricos que desenvolvemos neste trabalho dada a forma particular do perfil de potencial da estrutura resultante. Para o correto modelamento da estrutura eletrônica destes poços devemos considerar que o crescimento de InGaAs sobre GaAs ocorre sob tensão (efeito este que altera a energia do *gap* do InGaAs) e sob o fenômeno da segregação de índio (que modifica o perfil de potencial retangular do poço).

Neste capítulo, apresentamos a forma como os efeitos da tensão e da segregação alteram o perfil de potencial de uma heteroestrutura semicondutora e realizamos os cálculos dos níveis de energia para uma amostra crescida no MBE do LNMS do IF-USP, contendo 4 poços de InGaAs/GaAs. Os resultados dos cálculos são comparados com medidas de fotoluminescência (PL) em baixa temperatura.

6.1 Influência da Tensão Elástica

Quando um filme epitaxial (epicamada) e o substrato sobre o qual ele é crescido possuem a mesma estrutura cristalina e parâmetros de rede muito parecidos (caso do AlGaAs sobre GaAs) ou idêntico (GaAs sobre GaAs), o crescimento ocorre de maneira coerente, isto é, o material depositado adota o mesmo parâmetro de rede que o do substrato, e o filme cresce camada por camada. No entanto, quando o material evaporado tem um parâmetro de rede diferente (caso do InGaAs sobre GaAs), a camada depositada é tensionada e permanece epitaxial (com o mesmo parâmetro de rede que o substrato) até alcançar uma espessura crítica a partir da qual deformações estruturais (deslocações) são introduzidas na epicamada para que ela possa adotar seu parâmetro de rede natural. O crescimento torna-se então incoerente.

As ligas ternárias de InGaAs têm parâmetros de rede maiores do que o parâmetro de rede do GaAs. Desta forma, para que o crescimento ocorra de forma coerente, é necessário que algum tipo de deformação obrigue o InGaAs a adotar o parâmetro de rede do GaAs. De fato, a camada epitaxial de InGaAs é acomodada pela deformação elástica da camada inteira, que adota o parâmetro de rede lateral do substrato mas aumenta o parâmetro de rede vertical, como mostrado na Figura 24. Este processo de ajuste de pa-

Figura 24: Ilustração de uma camada de InGaAs e de um substrato de GaAs: (a) Quando os dois materiais estão separados, cada um possui um parâmetro de rede próprio. (b) Ao crescer InGaAs sobre o substrato de GaAs, o InGaAs adota o mesmo parâmetro de rede lateral que o GaAs e aumenta o seu parâmetro de rede vertical, gerando tensão na camada depositada.

râmetro de rede introduz tensão biaxial nas camadas de InGaAs, que altera a energia do *gap* do material sob tensão.

Se não consideramos a influência da tensão elástica, as alturas dos potenciais de confinamento para os elétrons, ΔE_c , e para os buracos, ΔE_v , são dadas por:

$$\begin{aligned}\Delta E_v(x) &= VBO^{\text{GaAs}} - VBO^{\text{InGaAs}}(x), \\ \Delta E_c(x) &= E_g^{\text{GaAs}} - E_g^{\text{InGaAs}}(x) - \Delta E_v(x),\end{aligned}\tag{6.1}$$

segundo a terminologia introduzida na Seção 3.2 e esquematizada novamente na Figura 25. Na Eq. (6.1) e no restante deste capítulo, x é um número no intervalo $0 \leq x \leq 1$ que descreve a porcentagem de índio na liga ternária de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Este parâmetro permite que tenhamos expressões válidas ao longo de toda a estrutura, uma vez que fora da região central, temos $x = 0$, ou seja, $\text{In}_0\text{Ga}_1\text{As} = \text{GaAs}$.

A influência da tensão é considerada fazendo-se uma correção na altura dos potenciais (tanto na banda de condução quanto na banda de valência). Em especial no topo da banda de valência, surgem bandas bastante próximas, chamadas de banda de buracos leves (lh, do inglês *light holes*) e banda de buracos pesados (hh, do inglês *heavy holes*). [11] Estas nomenclaturas se devem às curvaturas dessas bandas na região em que $\mathbf{k} = 0$ nos gráficos de dispersão energia-momento, levando-se em conta a aproximação da massa efetiva. Para fins de cálculo de energias de recombinação observadas por fotoluminescência, que abordamos nas próximas seções, devemos nos preocupar somente com a banda de buracos pesados. [11, 24, 34] O potencial de confinamento para buracos pesados será dado por: [11, 34, 48]

$$\Delta E_v^{\text{hh}}(x) = \Delta E_v(x) + a_v(x)(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) - \frac{b(x)}{2}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} - 2\epsilon_{zz}),\tag{6.2}$$

Figura 25: Alinhamento das bandas de valência e condução como resultado das diferenças de *gap* e de *VBO* das ligas GaAs e InGaAs.

sendo $a_v(x)$ o potencial de deformação hidrostático da banda de valência e $b(x)$ o potencial de deformação da distorção tetragonal. Os elementos do tensor de deformação são dados por:

$$\begin{aligned}\epsilon_{xx}(x) = \epsilon_{yy}(x) &= \frac{a_{\text{GaAs}} - a_{\text{InGaAs}}(x)}{a_{\text{InGaAs}}(x)} \\ \epsilon_{zz}(x) &= -\frac{2C_{12}(x)}{C_{11}(x)}\epsilon_{xx}(x)\end{aligned}\quad (6.3)$$

onde as constantes elásticas $C_{11}(x)$ e $C_{12}(x)$ e o parâmetro de rede a_{InGaAs} do InGaAs dependem da composição x da liga ternária, e a_{GaAs} é o parâmetro de rede do GaAs.

O potencial de confinamento para os elétrons na banda de condução será dado por: [11, 34, 48]

$$\Delta E_c = E_g^{\text{GaAs}} - E_g^{\text{InGaAs}}(x) - \Delta E_v^{\text{hh}}(x) + a_c(x)(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) \quad (6.4)$$

sendo $a_c(x)$ o potencial de deformação hidrostática.

6.2 Parâmetros e Ilustração das Correções Induzidas pela Tensão

Os parâmetros físicos que descrevem os materiais semicondutores binários, em geral, são conhecidos (calculados ou determinados experimentalmente). Isso não é verdade

para as ligas ternárias, quaternárias, etc. Então, o procedimento utilizado para a determinação dos parâmetros das ligas ternárias é a interpolação linear entre os parâmetros dos materiais binários, também conhecida como Lei de Vegard.[7, 11, 48] Por exemplo, se um material é constituído de uma liga ternária que se dá por uma combinação das ligas AB e BC, nas proporções $A_xB_{1-x}C$, uma propriedade P qualquer desta liga ternária será dada por:

$$P(A_xB_{1-x}C) = xP(AB) + (1 - x)P(BC) - x(1 - x)c, \quad (6.5)$$

onde c é um parâmetro de ajuste chamado de *bowing*, geralmente determinado experimentalmente e que permite a introdução de não linearidades a interpolação simples. Este tipo de interpolação será utilizado para a obtenção de todos os parâmetros físicos da liga de InGaAs. Na Tabela 6 mostramos os valores de parâmetros do GaAs e do InAs, enquanto que na Tabela 7 mostramos os parâmetros de *bowing* do InGaAs, todos retirados da referência [48].

A dependência com a temperatura para o parâmetro a_0 é mostrada explicitamente na Tabela 6. Para o parâmetro E_g^Γ (*gap*), é utilizada a forma empírica de Varshni: [48]

$$E_g(T) = E_g(T = 0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}. \quad (6.6)$$

A massa efetiva do buraco pesado (m_{hh}^*) é dada por: [11, 48]

$$m_{hh}^* = \frac{1}{\gamma_1 - 2\gamma_2}. \quad (6.7)$$

Tabela 6: Parâmetros do GaAs e do InAs. Todos os valores foram retirados da referência [48].

Parâmetro	GaAs	InAs
a_0 (Å)	$5,65325 + 3,88 \times 10^{-5}(T - 300)$	$6,0583 + 2,74 \times 10^{-5}(T - 300)$
E_g^Γ (eV)	1,519	0,417
$\alpha(\Gamma)$ (meV/K)	0,5405	0,276
$\beta(\Gamma)$ (K)	204	93
$m_e^*(\Gamma)$	0,067	0,026
γ_1	6,98	20,0
γ_2	2,06	8,5
VBO (eV)	-0,8	-0,59
a_c (eV)	-7,17	-5,08
a_v (eV)	-1,16	-1,0
b (eV)	-2,0	-1,8
C_{11} (GPa)	1221,0	832,9
C_{12} (GPa)	566,0	452,6

Tabela 7: Parâmetros de *bowing* do InGaAs. Todos os valores foram retirados da referência [48].

Parâmetro	Unidade	InGaAs
E_g^Γ	eV	0,477
$m_e^*(\Gamma)$	–	0,091
VBO	eV	-0,38
a_c	eV	2,61

6.3 Segregação de In em Poços de InGaAs Crescidos Sobre Substratos de GaAs

Um fenômeno bastante importante que ocorre em poços de InGaAs crescidos sobre GaAs é a chamada **segregação dos átomos de In**. [23, 24] Um cristal do tipo $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, por exemplo, $\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$ deveria ter 50% dos pontos da rede ocupados por As, $20\% \times 50\% = 10\%$ dos pontos ocupados por In, e os restantes $80\% \times 50\% = 40\%$ ocupados por Ga.

Utilizando a técnica de MBE, esperava-se ser possível construir tal cristal controlando as frações dos elementos depositados sobre um substrato de GaAs. Entretanto, os elementos de In tendem a migrar para a superfície, deixando para trás uma monocamada de InGaAs com uma fração x menor do que a pretendida x_0 , também denominada concentração nominal. A fração x_0 acaba sendo atingida apenas após o crescimento de um determinado número de monocamadas. [23, 24, 34]

O fenômeno da segregação é esquematizado na Figura 26. Quando a primeira monocamada de $\text{In}_{x_0}\text{Ga}_{1-x_0}\text{As}$ é depositada sobre um substrato de GaAs, apenas uma porcentagem $(1 - R)$ da fração pretendida x_0 acaba prevalecendo nesta monocamada, com o restante (R) migrando para a superfície do material. Quando a segunda monocamada começa a ser preenchida, já existem átomos residuais de In na superfície (devidos à segregação ocorrida durante o crescimento da primeira monocamada), sendo agora a concentração de In igual a $x_0 + x_0R$. Entretanto, também ocorrerá segregação nesta segunda monocamada, prevalecendo somente $(x_0 + x_0R)(1 - R) = x_0(1 - R^2)$, com o restante $(x_0 + x_0R)R = x_0R(1 + R)$ migrando para a superfície. Este raciocínio, supondo que a segregação ocorrerá sempre desta forma contante, de acordo com um coeficiente R fixo, foi sistematizado por Muraki e colaboradores (1992) [23] na expressão:

$$x_0(n) = \begin{cases} x_0(1 - R^n) & \text{se } 1 \leq n \leq N \\ x_0(1 - R^N)R^{n-N} & \text{se } n > N, \end{cases} \quad (6.8)$$

onde N é o número total de monocamadas de $\text{In}_{x_0}\text{Ga}_{1-x_0}\text{As}$ depositadas antes da barreira final de GaAs ser crescida sobre o poço. O coeficiente de segregação R (como é formalmente

x_n = concentração de In na n -ésima monocamada
 x_0 = concentração nominal de In
 R = coeficiente de segregação que pode ser determinado por medidas de RHEED
 N = número total de monocamadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

Figura 26: Esquema explicativo do processo de segregação do In durante o crescimento epitaxial de $\text{In}_{x_0}\text{Ga}_{1-x_0}\text{As}$ sobre GaAs. São também indicadas as frações de In atingidas em cada *monolayer* segundo o modelo fenomenológico sugerido por Muraki e colaboradores (1992) [23], que pode ser conferido na Eq. (6.8).

referido) pode ser obtido experimentalmente durante o crescimento da estrutura através do RHEED (*Reflection High-Energy Electron Diffraction*). [46]

O resultado do efeito da segregação é um potencial como o da Figura 27. Dependendo do número de monocamadas depositadas, é possível que a fração de In (x_0), inicialmente pretendida, nem chegue a ser atingida. É interessante observar que, como já contido na expressão (6.8), o In residual na superfície após o crescimento das monocamadas de InGaAs acaba sendo absorvido pelas monocamadas de GaAs puro depositadas na sequência. Dessa forma, uma barreira pura de GaAs só será atingida após a deposição de um determinado número de monocamadas.

Vale observar também que como cada monocamada de InGaAs terá uma fração x de In diferente, não só o *gap*, mas todos os outros parâmetros (parâmetro de rede, massa efetiva, etc.) terão valores diferentes em cada monocamada. Sendo assim, o valor de L_1 na Figura 27 é igual ao número de monocamadas de GaAs multiplicado por metade do

Figura 27: Perfil de potencial que ocorre em poços quânticos de InGaAs crescidos sobre GaAs devido ao efeito da segregação. Indicamos também as componentes da energia de um fóton emitido devido a recombinação de um elétron com um buraco pesado em uma experiência de PL, exceto pela energia de ligação do éxciton do material.

parâmetro de rede do GaAs, mas L_2 e L_3 são dados por

$$\begin{aligned} L_2 &= \sum_{n=1}^N \frac{1}{2} a_0 (x_0 (1 - R^n)) \\ L_3 &= \sum_{n>N} \frac{1}{2} a_0 (x_0 (1 - R^N) R^{n-N}), \end{aligned} \quad (6.9)$$

onde n é o número da monocamada começando a contar a partir da primeira monocamada de InGaAs, N é o total de monocamadas de InGaAs pretendidas e $a_0(x)$ são os parâmetros de rede indicados na Tabela 6.

6.4 Cálculo das Energias de Transição de PL do Poço de InGaAs/ GaAs a partir de Modelagem Numérica

Nesta seção, calculamos a energia do processo de recombinação do estado fundamental do elétron (E_0^e) na banda de condução para o estado fundamental do buraco pesado

(E_0^{hh}) na banda de valência. Esta energia foi comparada com o resultado de medidas de fotoluminescência realizadas no LNMS.

A fotoluminescência é uma medida que consiste em excitar elétrons da banda de valência para a banda de condução, de modo que ao transitarem pela rede, estes elétrons percam energia até que atinjam o nível fundamental. Neste momento, eles se recombinam com buracos no nível fundamental da banda de valência. Os fótons emitidos através desta recombinação possuem um comprimento de onda bastante característico, representando a soma de quatro componentes [24]:

1. a energia do nível fundamental do elétron em relação ao fundo da banda de condução (E_0^e);
2. a energia do nível fundamental do buraco pesado em relação ao fundo da banda de valência (E_0^{hh});
3. o *gap* da liga de InGaAs que compõe a última camada do poço, levando em conta efeitos de tensão e segregação na temperatura em que a PL é realizada (E_g^{InGaAs});
4. a energia de ligação do éxciton do material, no caso o $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (cuja fração x é diferente em cada monocamada).

As componentes 1, 2 e 3 são exemplificadas na Figura 27, ao passo em que a energia de ligação do éxciton é tomada como sendo constante e igual a 7 meV.[24] Cálculos mais refinados revelam que esta energia varia entre 5 meV e 7,5 meV.[34] Como nossos cálculos não incluem a interação coulombiana entre o elétron e o buraco no hamiltoniano, tomamos o valor constante como sendo uma boa primeira aproximação. Desta forma, a energia da PL é equivalente a:

$$E_{\text{PL}} = E_g^{\text{InGaAs}} + E_0^e + E_0^{hh} - 0,007 \text{ (eV)}. \quad (6.10)$$

A amostra crescida no LNMS contém 4 poços quânticos de $\text{In}_{0,14}\text{Ga}_{0,86}\text{As}$ sobre GaAs, intercalados por barreiras de GaAs com larguras de aproximadamente 500 Å. O crescimento da amostra ocorreu a 525°C e o espectro de fotoluminescência (mostrado na Figura 28) foi medido a 77 K. Os poços quânticos possuíam larguras de 10, 15, 21 e 28 monocamadas. Conforme detalhamos na Subseção 6.1, quando camadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ são depositadas sobre GaAs, ocorre um tensionamento da rede cristalina, devido ao fato de o parâmetro de rede do $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ser consideravelmente maior que o do GaAs. Mostramos na Figura 29 os efeitos da tensão nas bandas de valência e de condução para o $\text{In}_{0,14}\text{Ga}_{0,86}\text{As}$ sobre GaAs a 77 K. O valor do *gap* de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ não tensionado como função da temperatura foi calculado utilizando a expressão de Varshni, Eq. (6.6). As

Figura 28: Espectro de PL de uma amostra crescida por MBE contendo 4 poços de $\text{In}_{0,14}\text{Ga}_{0,86}\text{As}/\text{GaAs}$.

correções devidas ao tensionamento para as bandas de valência e condução são dadas pelas expressões (6.2), (6.4) e (6.3).

Além dos efeitos de tensão, os poços quânticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, diferentemente dos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, não dão origem à perfis de potencial como os das Figuras

Figura 29: Efeito da tensão no gap do $\text{In}_{0,14}\text{Ga}_{0,86}\text{As}$ a 77 K. As regiões a direita e a esquerda com gap $\Delta E_g \approx 1,508$ eV são constituídas de GaAs, sendo a região central constituída por $\text{In}_{0,14}\text{Ga}_{0,86}\text{As}$.

Figura 30: Perfil do potencial de um poço de 21 monocamadas de $\text{In}_{0,14}\text{Ga}_{0,86}\text{As}$ sobre GaAs a 77 K com correção de tensionamento e de segregação de acordo com modelo fenomenológico dado pela expressão (6.8) [23].

15, 17 e 29. O fenômeno da segregação, detalhado na Subseção 6.3, dificulta a fixação do In nos pontos na rede cristalina das primeiras camadas, sendo a fração pretendida inicialmente x_0 atingida apenas após um determinado número de camadas.[23, 24, 34] O resultado do efeito da segregação é um potencial como o da Figura 30. Dependendo do número de camadas depositadas, é possível que a fração de In (x_0) inicialmente pretendida nem chegue a ser atingida.

Comparando as Figuras 29 e 30, vemos que, para 21 monocamadas, a fração de In ($x_0 = 0,14$) inicialmente pretendida não chega a ser atingida. Isso pode ser inferido observando que o *gap* mínimo (tanto tensionado quanto não tensionado) é maior quando a segregação é considerada.

A fração real de In em cada camada é dada pela expressão (6.8). O valor do coeficiente de segregação utilizado foi $R = 0,867$, obtido através de interpolação linear (para $T = 525^\circ\text{C}$) utilizando os valores da Tabela 8.

Tabela 8: Coeficientes de segregação do Índio obtidos através de simulações de raios X para $\text{In}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{As}$ crescido sobre GaAs em diferentes temperaturas. Valores reportados pela referência [49].

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	R
520	0,86
460	0,75
370	0,62

Figura 31: Comparação das energia de transição obtidos experimentalmente e numericamente para a PL (realizada a 77)K dos quatro poços quânticos de larguras 10, 15, 21, 28 monocamadas, crescidos a 525°C no MBE do LNMS. A curva **Poço Quântico (PQ)** apresenta os níveis de energia em um poço quântico não tensionado de $\text{In}_{0,14}\text{Ga}_{0,86}\text{As}$ levando em conta somente o *gap* dado pela expressão (6.6). A curva **PQ com Tensão** acrescenta o fenômeno da tensão. Finalmente, a curva **PQ com Tensão e Segregação** considera os dois efeitos no cálculo dos níveis de energia. Apesar de PQ indicar poço quântico, o fato de a segregação modificar totalmente a estrutura, esta nomenclatura acaba sendo um abuso de linguagem.

Nós utilizamos a Eq. (6.10) para calcular as energias de recombinação de cada um dos quatro poços presentes na amostra. Para evidenciar os efeitos da tensão e da segregação, efetuamos inicialmente uma simulação para um poço quântico não tensionado, na sequência adicionando a tensão e por fim a segregação, como é possível ver na Figura 31. O algoritmo utilizado para o cálculo dos níveis de recombinação levando em conta os efeitos de tensão e segregação pode ser verificado no Anexo A.6.

7 Conclusão

Neste trabalho desenvolvemos procedimentos numéricos para resolver a Equação de Schrödinger dependente do tempo (ESDT) com o intuito de calcular propriedades dinâmicas (espectros de fotocorrente e absorção) de heteroestruturas semicondutoras que são utilizadas para o desenvolvimento de dispositivos do Estado Sólido.

Um dos métodos usados neste trabalho é o Pseudo-Espectral, tanto para encontrar autovalores e autovetores (através da técnica de propagação em tempo imaginário) quanto para evoluir o estado inicial no tempo, o que é equivalente a resolver a ESDT. Nossas investigações mostram que apesar de o Método Pseudo-Espectral ser bastante versátil, ele possui algumas limitações. No problema da evolução temporal, ele não pode ser utilizado para sistemas onde a variação espacial da massa efetiva do elétron é importante, como é no caso de heteroestruturas semicondutoras onde os portadores nos diferentes materiais têm diferentes massas efetivas. Já no problema de encontrar autovalores e autovetores, ele é significativamente mais lento do que o método da Iteração Inversa, que também foi utilizado no desenvolvimento desta dissertação. Este último por sua vez é extremamente eficaz, mas depende do conhecimento prévio (mesmo que aproximado) dos autovalores.

Para diferenciar e resumir os dois problemas que buscamos resolver através de métodos numéricos criamos o diagrama mostrado na Figura 32. No caso de evolução temporal não existem muitas alternativas. Caso o sistema analisado possua uma importante dependência na variação espacial da massa efetiva do elétron, devem ser usados os métodos de Runge-Kutta ou Crank-Nicolson; caso a massa efetiva do elétron possa ser considerada constante ao longo de todo o sistema, deve-se então optar pelo método Pseudo-Espectral, que é substancialmente mais rápido e preciso. Entre os métodos de Runge-Kutta e Crank-Nicolson, o último tende a ser mais preciso na conservação da norma da função de onda, mas se torna muito custoso quando o sistema possui um hamiltoniano com dependência temporal, enquanto que o primeiro é um meio termo das duas situações: não é tão preciso, mas também não se torna tão ineficiente quando o sistema possui um hamiltoniano com dependência temporal.

No caso do problema de autovalores e autovetores, algumas abordagens distintas podem ser adotadas. Se os autovalores forem conhecidos, mesmo que aproximadamente, deve-se sempre optar pelo método da Iteração Inversa, pois ele é extremamente rápido, permite levar em conta a variação espacial da massa efetiva do elétron e funciona muito bem com malhas espaciais com espaçamentos não uniformes¹. No caso de os autovalores

¹ Este procedimento permite que mais pontos da malha espacial sejam dedicados à região ativa e menos pontos às bordas. Entretanto, não identificamos melhora significativa de precisão adotando este procedimento, ao passo que houve grande diminuição da performance.

Figura 32: Diagrama para escolha do método numérico a ser utilizado dependendo do problema que se deseja resolver.

não serem conhecidos, este método ainda pode ser adotado, desde que um intervalo de valores seja utilizado como valores iniciais. Esta última abordagem é bastante ruim porque muitos chutes iniciais convergem para o mesmo autoestado e muitas vezes alguns autoestados são perdidos, ou seja, não são encontrados. A única forma de garantir a obtenção de todos os autoestados utilizando esta abordagem é utilizando um intervalo com muitos valores, como por exemplo 10 mil pontos no intervalo $[-1 \text{ eV}, +1 \text{ eV}]$, o que faz com que o método acabe levando mais tempo do que o método Pseudo-Espectral, que não falha em identificar corretamente todos os autoestados.

Caso os autovalores não sejam conhecidos de início, sugere-se utilizar a evolução em tempo imaginário para obtenção do estado fundamental juntamente com a ortogonalização de Gram-Schmidt para obtenção dos estados excitados. Esta evolução em tempo imaginário pode ser feita tanto pelo método Pseudo-Espectral quanto pelos métodos de Runge-Kutta ou Crank-Nicolson. A escolha de qual deles utilizar depende da importância que a variação espacial da massa efetiva do elétron tem no sistema. Se é possível considerá-la constante ao longo de todo o sistema, deve-se então optar pelo método Pseudo-Espectral, caso contrário deve-se optar por um dos outros dois. A melhor estratégia no caso de a variação espacial da massa efetiva do elétron precisar ser considerada é utilizar o método Pseudo-Espectral para obter uma aproximação para os autovalores e utilizá-los como chutes iniciais para o método da Iteração Inversa.

O desenvolvimento de um ferramental confiável para lidar com estes dois tipos de

problema nos permitiu calcular níveis de energia e algumas propriedades dinâmicas de heteroestruturas semicondutoras como a fotocorrente e o espectro de absorção. Optamos por aprimorar as técnicas exaustivamente ao resolver problemas com soluções analíticas ou reportadas na literatura, para ganhar confiança e avançar para o cálculo dos níveis de uma amostra produzida pelo MBE do LNMS do IFUSP.

O domínio das técnicas computacionais, entretanto, é metade do trabalho. A outra metade diz respeito a compreensão de como a Mecânica Quântica fundamenta a natureza na escala trabalhada, bem como um verdadeiro malabarismo realizado na tentativa de preencher as lacunas com modelos semi-clássicos e até mesmo fenomenológicos. Para bem da verdade, esta última parte acaba sendo a parte mais gratificante, pois é quando a maioria dos conceitos físicos começam de fato a serem questionados.

A teoria que fundamenta a obtenção e evolução temporal dos autoestados é baseada puramente na Mecânica Quântica, mas as aproximações que são feitas acerca da redução de dimensionalidade e sobre a massa efetiva do elétron vêm da teoria do Estado Sólido. A interação da radiação com a matéria, utilizada no cálculo do espectro de absorção é baseada em uma teoria semi-clássica, onde a hamiltoniana do sistema é modificada para acomodar campos eletromagnéticos clássicos, que são ótimas aproximações nas escalas de tempo do sistema. Merece destaque também a expressão fenomenológica de Muraki et al [23] utilizada para modelar o fenômeno de segregação do In em poços quânticos de InGaAs/GaAs.

A compreensão dos métodos numéricos bem como sua correta utilização na modelagem de sistemas constituídos por heteroestruturas semicondutoras nos abre um novo caminho pela frente. Certamente que ainda precisamos aprimorar algumas técnicas relacionadas ao cálculo de propriedades dinâmicas, mas já obtivemos alguns resultados positivos no cálculo de propriedades de sistemas mais complexos como detetores e lasers de cascata quântica, que são os dispositivos que objetivamos estudar e modelar nas próximas etapas.

Referências

- 1 *Solution of the Schrödinger equation by a spectral method*, M.D. Feit, J.A. Fleck and A. Steiger, J. of Computational Phys. **47**, 412-433 (1982). Citado 10 vezes nas páginas [13](#), [14](#), [39](#), [46](#), [47](#), [48](#), [55](#), [68](#), [69](#) e [115](#).
- 2 *Solution of the Schrödinger equation by a spectral method II: Vibrational energy levels of triatomic molecules*, M.D. Feit and J.A. Fleck, J. Chem. Phys. **78**(1), 301-308 (1983). Citado 4 vezes nas páginas [13](#), [46](#), [47](#) e [48](#).
- 3 *A Fourier method solution for the time dependent Schrödinger equation as a tool in molecular dynamics*, D. Kosloff and R. Kosloff, J. Comp. Phys. **52**(1), 35-53 (1983). Citado 3 vezes nas páginas [13](#), [48](#) e [72](#).
- 4 *An accurate and efficient scheme for propagating the time dependent Schrödinger equation*, H. Tal-Ezer and R. Kosloff, J. Chem. Phys. **81**(9), 3967-3971 (1984). Citado na página [13](#).
- 5 *Unitary quantum time evolution by iterative Lanczos reduction*, T.J. Park and J.C. Light, J. Chem. Phys. **85**(10), 5870-5876 (1986). Citado na página [13](#).
- 6 *Infrared photocurrent with one- and two-photon absorptions in a double-barrier quantum well system*, M.H. Degani, M.Z. Maialle, P.F. Farinas and N. Studart, J. Appl. Phys. **110**, 104313 (2011). Citado 15 vezes nas páginas [14](#), [20](#), [21](#), [22](#), [26](#), [39](#), [53](#), [55](#), [70](#), [71](#), [72](#), [73](#), [74](#), [75](#) e [122](#).
- 7 V.V. Mitin, V.A. Kochelap and M.A. Strosio em *Quantum Heterostructures: Microelectronics and Optoelectronics*, editado por Cambridge University Press (1999). ISBN: 0521636353. Citado 6 vezes nas páginas [15](#), [36](#), [37](#), [64](#), [72](#) e [80](#).
- 8 J.J. Sakurai em *Modern Quantum Mechanics*, editado por Addison Wesley (1994). ISBN: 0-201-53929-2. Citado 3 vezes nas páginas [16](#), [22](#) e [25](#).
- 9 D.J. Tannor em *Introduction to Quantum Mechanics - A Time-Dependent Perspective*, editado por University Science Books (2007). ISBN: 1-891389-23-8. Citado 5 vezes nas páginas [17](#), [25](#), [26](#), [27](#) e [39](#).
- 10 Max Born em *On the Quantum Mechanics of Collisions*, editado por Princeton University Press (1983), 863-867. ISBN: 0-691-08316-9. Citado na página [18](#).
- 11 S.L. Chuang em *Physics of Optoelectronic Devices*, editado por John Wiley & Sons (1995). ISBN: 0-471-10939-8. Citado 11 vezes nas páginas [20](#), [22](#), [27](#), [31](#), [36](#), [37](#), [38](#), [64](#), [78](#), [79](#) e [80](#).

- 12 D.A.B. Miller em *Quantum Mechanics for Scientists and Engineers*, editado por Cambridge University Press (2010). ISBN: 978-0-521-89783-9. Citado 7 vezes nas páginas [22](#), [26](#), [31](#), [34](#), [35](#), [36](#) e [38](#).
- 13 G. Bastard em *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*, editado por Les Édition de Physique (1988). ISBN: 0-470-21708-1. Citado na página [24](#).
- 14 *Real-time time-dependent electronic structure theory*, J.J. Goings, P.J. Lestrangle, X. Li, Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, **8**(1), e1341 (2017). Citado 2 vezes nas páginas [26](#) e [27](#).
- 15 *Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors*, L. Esaki and R. Tsu, IBM Journal of Research and Development **14**(1), 61-65 (1970). Citado na página [31](#).
- 16 *Resonant tunneling in semiconductor double barriers*, L.L. Chang, L. Esaki and R. Tsu, Appl. Phys. Lett. **24**(12), 593-595 (1974). Citado na página [31](#).
- 17 *Molecular beam epitaxy*, J.R. Arthur, Surface Science **500**(1), 189-217 (2002). Citado 2 vezes nas páginas [31](#) e [36](#).
- 18 *Progress in chemical beam epitaxy*, W.T. Tsang, Journal of Crystal Growth **105**(1), 1-29 (1990). Citado na página [31](#).
- 19 *MOCVD technology for semiconductors*, A.G. Thompson, Materials Letters **30**(4), 255-263 (1997). Citado na página [31](#).
- 20 *Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state*, L.E. Brus, J. Chem. Phys. **80**(9), 4403-4409 (1984). Citado na página [31](#).
- 21 *Strained-layer superlattices from lattice mismatched materials*, G.C. Osbourn, J. Appl. Phys. **53**(3), 1586-1589 (1982). Citado na página [31](#).
- 22 *Frequency doubling of an InGaAs multiple quantum wells semiconductor disk laser*, J. Lidan, Z. Renjiang, J. Maohua, Z. Dingke, C. Yuting, Z. Peng and S. Yanrong, Superlattices and Microstructures **113**, 785-790 (2018). Citado na página [31](#).
- 23 *Surface segregation of In atoms during molecular beam epitaxy and its influence on the energy levels in InGaAs/GaAs quantum wells*, K. Muraki, S. Fukatsu, Y. Shiraki and R. Ito, Appl. Phys. Lett. **61**, 557 (1992). Citado 5 vezes nas páginas [32](#), [81](#), [82](#), [86](#) e [91](#).
- 24 *Study of the influence of indium segregation on the optical properties of InGaAs/GaAs quantum wells via split-operator method*, S. Martini, J.E. Manzoli and A.A. Quivy, J. Vacuum Science & Technology B **28**(2), 277-283 (2010). Citado 7 vezes nas páginas [32](#), [39](#), [53](#), [78](#), [81](#), [84](#) e [86](#).

- 25 *Energy-band structure of GaAs and Si: A sps* $k \cdot p$ method*, N. Cavassilas, F. Aniel, K. Boujdaria and G. Fishman, Phys. Rev. B **64**(11), 115207 (2001). Citado na página 32.
- 26 C. Kittel em *Introdução à Física do Estado Sólido*, editado por LTC (2006). ISBN: 85-216-1505-1. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.
- 27 *Eigenvalue problem of the Schrödinger equation via the finite-difference time-domain method*, G.B. Ren and J.M. Rorison, Phys. Rev. E **69**(3), 036705 (2004). Citado na página 39.
- 28 *Determining quantum eigenfunctions in three-dimensional nanoscale structures*, D.M. Sullivan and D.S. Citrin, J. Appl. Phys. **97**(10), 104305 (2005). Citado na página 39.
- 29 *Modeling of strained quantum wires using eight-band $k \cdot p$ theory*, O. Stier and D. Bimberg, Phys. Rev. B **55**, 7726-7732 (1997). Citado na página 39.
- 30 *Lanczos-type algorithm for excited states of very-large-scale quantum systems*, G. Grosso, L. Martinelli and G.P. Parravicini, Phys. Rev. B **51**(19), 13033-13038 (1995). Citado na página 39.
- 31 *Theory of line shapes of exciton resonances in semiconductor superlattices*, H. Chu and Y.C. Chang, Phys. Rev. B **39**(15), 10861-10871 (1989). Citado na página 39.
- 32 *Exact numerical solution of the Schörodinger equation for a particle in an interaction potential of general shape*, M. Rieth, W. Schommers and S. Baskoutas, Int. J. Modern Phys. B **16**(27), 4081-4092 (2002). Citado na página 39.
- 33 *Numerical calculations of quantum states in semiconductor nanostructures*, M.H. Degani and M.Z. Maialle, J. of Computational and Theoretical Nanoscience **7**(27), 454-473 (2010). Citado na página 39.
- 34 *Theoretical study of the indium incorporation into III-V compounds revisited: The role of indium segregation and desorption*, R.R. Pelá, L.K. Teles, M. Marques and S. Martini, J. Appl. Phys. **113**, 033515 (2013). Citado 7 vezes nas páginas 39, 54, 78, 79, 81, 84 e 86.
- 35 D. Sperandio, J.T. Mendes and L.H.M. Silva em *Cálculo Numérico*, editado por Pearson (2003). ISBN: 85-87918-74-5. Citado 6 vezes nas páginas 39, 42, 43, 44, 45 e 54.
- 36 P.L. Devries em *A First Course in Computational Physics*, editado por John Wiley and Sons (1994). ISBN: 0-471-54869-3. Citado 3 vezes nas páginas 46, 50 e 56.
- 37 *Wave packet dynamics and chaos in the henon-heiles system*, M.D. Feit and J.A. Fleck, J. Chem. Phys. **80**(6), 2578-258 (1984). Citado 2 vezes nas páginas 46 e 47.

- 38 *An algorithm for the machine calculation of complex Fourier series*, J.W. Cooley and J.W. Tukey, Math. Comput. **19**, 297-301 (1965). Citado na página [51](#).
- 39 *Historical notes on the fast Fourier transform*, J.W. Cooley, P.A.W. Lewis and P.D. Welch, Proceedings of the IEEE **55**(10), 1675-1677 (1967). Citado na página [51](#).
- 40 J.L. Powell and B. Crasemann em *Quantum Mechanics*, editado por Addison-Wesley Pub. Co. (1961). Citado 2 vezes nas páginas [56](#) e [61](#).
- 41 M.J. Oliveira and T. Tomé em *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade*, editado pela EDUSP (2014). ISBN: 9788531414800. Citado 2 vezes nas páginas [57](#) e [58](#).
- 42 *Using the OWA operator in the Minkowski distance*, J.M. Merigó and A. M. Gil-Lafuente, Int. J. Computer Science **3**(3), 149-157 (2008). Citado na página [58](#).
- 43 *Evaluation of transition probabilities in a double asymmetric potential well*, N.I. Zhirnov and A.V. Turev, Optics and Spectroscopy **47**, 480-484 (1979). Citado 3 vezes nas páginas [68](#), [69](#) e [115](#).
- 44 *Parametrization of complex absorbing potentials for time-dependent quantum dynamics*, A. Vibok and G.G. Balint-Kurti, J. Physical Chemistry **96**(22), 8712-8719 (1992). Citado na página [72](#).
- 45 *Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory*, C.G. Van de Walle, Phys. Rev. B **39**(3), 1871-1883 (1989). Nenhuma citação no texto.
- 46 *Influence of indium segregation on the RHEED oscillations during the growth of InGaAs layers on a GaAs(001) surface*, S. Martini, A.A. Quivy, T.E. Lamas, M.J. da Silva, E.C.F. da Silva and J.R. Leite, J. of Crystal Growth **251**(1), 101-105 (2003). Citado na página [82](#).
- 47 *Temperature dependence of the photoluminescence of $In_xGa_{1-x}As$ /GaAs quantum-well structures*, M. V. Karatchevtseva, A.S. Ignatiev, V.G. Mokerov, G.S. Nemtsovi, V.A. Strakhov, and N.G. Yaremenko, Semiconductors **28**(7), 691-694 (1994). Nenhuma citação no texto.
- 48 *Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys*, I. Vurgaftman and J. R. Meyer, Journal of Applied Physics **89**(11), 5815-5875 (2001). Citado 5 vezes nas páginas [37](#), [78](#), [79](#), [80](#) e [81](#).
- 49 *Estudo da Segregação de Índio em Camadas Epitaxiais de $In_xGa_{1-x}As$ Crescidas sobre Substratos de GaAs(001)*, S. Martini. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 122. 2002. Citado na página [86](#).

ANEXO A – Algoritmos

Neste anexo documentamos todos os algoritmos utilizados na obtenção dos gráficos e resultados numéricos que são apresentados ao longo de toda a dissertação. Todos estes códigos também podem ser acessados no endereço <https://github.com/thiagolcmelo/mestrado>.

A.1 Evolução Temporal: Pacote de Onda Plana

O algoritmo à seguir implementa a solução analítica para a evolução temporal de um pacote de onda utilizando um método numérico de integração (Regra de Simpson) além de transformadas diretas e inversas de Fourier, também numéricas.

Como a solução analítica para o problema ficou dependente apenas de quadraturas, um problema para o qual entendemos existirem métodos numéricos bastante eficazes, optamos por chamar essa solução de pseudo-analítica.

Além da solução pseudo-analítica, este algoritmo permite a evolução numérica através de três métodos: Pseudo-Espectral, Crank-Nicolson e Runge-Kutta.

Como forma de demonstração, as soluções numéricas para todos os métodos, tamanhos diferentes de sistemas, diferentes números de pontos e de passos de tempo, são comparadas com as respectivas soluções analíticas.

```

1 # coding: utf-8
2 # # Pacote de Onda Plana
3 # Neste *notebook* verificamos a qualidade da evolução temporal
  de um
4 # pacote de onda gaussiano realizada por três diferentes métodos
5 # numéricos:
6 # - Pseudo-Espectral (*Split-Step FFT*)
7 # - Runge-Kutta
8 # - Crank-Nicolson
9
10 # ## Bibliotecas utilizadas
11 # python standard
12 import os
13 import time
14 # from multiprocessing import Pool, TimeoutError

```

```

15 # third-party
16 import numpy as np
17 import pandas as pd
18 from scipy.stats import norm, skewnorm
19 from scipy.spatial.distance import cdist
20 from sklearn.preprocessing import StandardScaler
21 # locals
22 from core.constants import *
23 from core.utilidades import *
24 from core.onda_plana import evolucao_analitica, evolucao_numerica
25
26 # ## Configurações gráficas
27 import locale
28 locale.setlocale(locale.LC_NUMERIC, "pt_BR.UTF-8")
29 import matplotlib.style
30 import matplotlib as mpl
31 mpl.style.use('classic')
32 get_ipython().run_line_magic('matplotlib', 'inline')
33 import matplotlib.pyplot as plt
34 plt.style.use('mestrado')
35
36 % # ## Parâmetros de qualidade
37 % # Vamos exemplificar abaixo dois dos parâmetros de qualidade:
38 % # - dispersão ou desvio padrão
39 % # - obliquidade ou *skewness*
40 % x = np.linspace(-10, 10, 1000)
41 % df = pd.DataFrame({
42 %     'x': x,
43 %     'low_standard_deviation': norm.pdf(x, loc=0, scale=0.5),
44 %     'normal_standard_deviation': norm.pdf(x, loc=0, scale=2.0),
45 %     'high_standard_deviation': norm.pdf(x, loc=0, scale=4.0),
46 %     'negative_skewness': skewnorm.pdf(x, -2, loc=0, scale=2.0),
47 %     'zero_snewness': skewnorm.pdf(x, 0, loc=0, scale=2.0),
48 %     'positive_skewness': skewnorm.pdf(x, 2, loc=0, scale=2.0)
49 % })
50 % f, ((ax1, ax2, ax3), (ax4, ax5, ax6)) = plt.subplots(2, 3,
51 %     sharey=True)
52 % mean, var, skew, kurt = norm.stats(moments='mvsk')
53 % ax1.plot(x, norm.pdf(x, loc=0, scale=0.5), 'r-', alpha=0.6,
54 %     label='norm pdf')
55 % ax1.text(-8, 0.6, r"$\sigma < \sigma_0$")
56 % ax2.plot(x, norm.pdf(x, loc=0, scale=2.0), 'r-', alpha=0.6,

```

```

56 %             label='norm pdf')
57 % ax2.text(-8, 0.6, r"$\sigma = \sigma_0$")
58 % ax3.plot(x, norm.pdf(x, loc=0, scale=4.0), 'r-', alpha=0.6,
59 %             label='norm pdf')
60 % ax3.text(-8, 0.6, r"$\sigma > \sigma_0$")
61
62 % ax4.plot(x, skewnorm.pdf(x, -2, loc=0, scale=2.0),
63 %             'r-', alpha=0.6, label='norm pdf')
64 % ax4.text(-8, 0.6, r"$\gamma < 0$")
65 % ax5.plot(x, skewnorm.pdf(x, 0, loc=0, scale=2.0),
66 %             'r-', alpha=0.6, label='norm pdf')
67 % ax5.text(-8, 0.6, r"$\gamma = 0$")
68 % ax6.plot(x, skewnorm.pdf(x, 2, loc=0, scale=2.0),
69 %             'r-', alpha=0.6, label='norm pdf')
70 % ax6.text(-8, 0.6, r"$\gamma > 0$")
71 % plt.savefig('figuras/comparacao_desvpad_obliquidade.png')
72
73 # # Evolução analítica
74 # na verdade já são os valores padrão, colocamos aqui para usar
   na
75 # construção do gráfico a seguir
76 zi = -20.0
77 zf = 20
78 E = 150.0
79 deltaz = 5.0
80 L = 150.0
81 N = 4096
82 res = evolucao_analitica(zi=zi, zf=zf, E=E, deltaz=deltaz, L=L,
   N=N)
83 dz = res['z_ang'][1]-res['z_ang'][0]
84 t_au = res['tempo'] / au_t
85 texto_z = -L/2
86 fig = plt.figure()
87 ax = fig.add_subplot(1, 1, 1)
88 ax.set_ylim([-0.005, 0.25])
89 ax.text(-14, 0.22,
90         dummy_comma(r"$\mathbf{L} = %.2f$ \textbf{\AA}" % (L)),
91         color='red',
92         fontsize=24)
93 ax.text(texto_z, 0.235, r"N = %d pontos" % N)
94 ax.text(texto_z, 0.21, dummy_comma(r"$\Delta z = %.5f$ \AA" %
   (dz)))

```



```

94 ax.text(texto_z, 0.18, dummy_comma(
95     r"$(t\_mathrm{f}-t\_mathrm{i}) = %s$ s" % (as_si(t_au *
        au_t, 2))))
96 ax.text(texto_z, 0.15, dummy_comma(
97     r"$\langle z\_mathrm{i} \rangle = %.5f$ \AA" % (zi)))
98 ax.text(texto_z, 0.12, dummy_comma(
99     r"$\langle z\_mathrm{f} \rangle = %.5f$ \AA" %
        (res['zf_real'])))
100 ax.text(texto_z, 0.09, dummy_comma(
101     r"$\sigma\_mathrm{i} = %.5f$ \AA" % (deltaz)))
102 ax.text(texto_z, 0.06, dummy_comma(
103     r"$\sigma\_mathrm{f} = %.5f$ \AA" % (res['stdev'])))
104 ax.text(texto_z, 0.03,
105     dummy_comma(r"$\gamma\_mathrm{i} = \gamma\_mathrm{f} =
        %.5f$" % \
106         np.abs(res['skewness'])))
107 ax.text(texto_z, 0.005, dummy_comma(
108     r"$A\_mathrm{f}/A\_mathrm{i} = %.2f$ \%" %
        (res['conservation'])))
109 plt.gcf().subplots_adjust(bottom=0.15)
110 plt.xlabel("z (\AA)", fontsize=24)
111 plt.ylabel(r'$|\Psi(z,t)|^2$', fontsize=24)
112 line1, = plt.plot(res['z_ang'], np.abs(res['wave_final']),
113                 lw=2.0, color=(31 / 255, 119/255, 180/255),
114                 label='$|\Psi(z,t\_mathrm{f})|^2$')
115 line2, = plt.plot(res['z_ang'], np.abs(res['wave_initial']),
116                 lw=2.0,
117                 color=(174 / 255, 199/255, 232/255),
118                 label='$|\Psi(z,t\_mathrm{i})|^2$')
119 plt.legend(handles=[line1, line2], loc=1)
120 plt.savefig('figuras/evolucao_pseudo_analitica.png')
121
122 # # Evolução numérica
123 methods = ['pe', 'cn', 'rk']
124 steps = [1e-20, 5e-20, 1e-19, 5e-19, 1e-18, 5e-18,
125         1e-17, 5e-17, 1e-16, 5e-16]
126 combs = []
127 for L in np.linspace(100,1000,7):
128     for N in [2**n for n in range(8,13)]:
129         for dt in steps:
130             combs.append((L, N, dt))

```



```

131 res_ana_dict = {}
132
133 def evolui_combinacao(combination, method):
134     try:
135         # method, L, N, dt = combination
136         L, N, dt = combination
137         dz = float(L) / float(N)
138         if (dt < 1e-19 and method != 'pe'):
139             raise Exception(
140                 "dt={} muito pequeno para {}".format(dt,
141                 method))
142         elif dz >= 0.8:
143             raise Exception("dz={:.3f} muito grande".format(dz))
144
145         res = evolucao_numerica(L=L, N=N, dt=dt, method=method)
146         zf_real = res['zf_real']
147         if res['program_time'] > 300.0:
148             raise Exception("Demorou mais de 300 segundos")
149         elif not (-L/2 <= zf_real <= L/2):
150             raise Exception("Foi parar fora da malha")
151         elif zf_real == -20.0:
152             raise Exception("Não se moveu")
153         elif zf_real == -20.0:
154             raise Exception("Andou para o lado errado")
155
156         try:
157             res_ana = res_ana_dict[(zf_real, L, N)]
158         except:
159             res_ana = evolucao_analitica(zf=zf_real, L=L, N=N)
160             res_ana_dict[(zf_real, L, N)] = res_ana
161
162         for k in res_ana.keys():
163             res[k + '_ana'] = res_ana[k]
164         message = "%s: L=%d, N=%d, dt=%.2e, " + \
165             "A/A0=%.5f, S=%.4f, G=%.4f, time=%.5f"
166         message = message % (method, L, N, dt,
167             res['conservation'], res['stdev'],
168             res['skewness'],
169             res['program_time'])
170         print(message)
171         return res
172     except Exception as err:

```

```

171         print(err)
172         print("Falha em %s: L=%d, N=%d, dt=%.2e" % (method, L,
    N, dt))
173         return {}
174
175 # pool = Pool(processes=2)
176 # results = pd.DataFrame(pool.map(evolui_combinacao, combs))
177 # colunas para serem salvas
178 cols = ['E', 'E_ana', 'L', 'L_ana', 'N', 'N_ana', 'a_final',
179         'a_final_ana', 'a_initial', 'a_initial_ana',
180         'conservation',
181         'conservation_ana', 'deltaz', 'deltaz_ana', 'dt',
182         'iterations',
183         'method', 'program_time', 'skewness', 'skewness_ana',
184         'stdev',
185         'stdev_ana', 'time_ana']
186
187 for method in methods:
188     ms = [method] * len(combs)
189     results = pd.DataFrame(list(map(evolui_combinacao, combs,
190     ms))).dropna()
191
192     results[cols].to_csv('saidas/onda_plana_resultados_{}.csv'.format(
193     method), sep=",", index=False)
194
195 pe = pd.read_csv('saidas/onda_plana_resultados_pe.csv')
196 rk = pd.read_csv('saidas/onda_plana_resultados_rk.csv')
197 cn = pd.read_csv('saidas/onda_plana_resultados_cn.csv')
198
199 pec = pe.copy()
200 rkc = rk.copy()
201 cnc = cn.copy()
202
203 scaler = StandardScaler()
204 cols = ['stdev', 'skewness', 'a_final', 'stdev_ana',
205         'skewness_ana',
206         'a_final_ana']
207
208 pec[cols] = scaler.fit_transform(pec[cols])
209 rkc[cols] = scaler.fit_transform(rkc[cols])
210 cnc[cols] = scaler.fit_transform(cnc[cols])
211

```

```

206 p = 3
207 fig, (ax1, ax2, ax3) = plt.subplots(1, 3, sharex=True,
    sharey=True);
208
209 with pd.plotting.plot_params.use('x_compat', True):
210     XA = [[l.a_final, l['stdev'], l['skewness']]]
211     XB = [[l.a_final_ana, l.stdev_ana, l.skewness_ana]]
212     pec['minkowski'] = pec.apply(
213         lambda l: cdist(XA=XA, XB=XB, metric='minkowski',
p=p)[0][0],
214         axis=1)
215     pec.plot(x='program_time', y='minkowski', kind='scatter',
216             loglog=True, color='r', ax=ax1, sharex=True,
sharey=True)
217     XA = [[l.a_final, l['stdev'], l['skewness']]]
218     XB = [[l.a_final_ana, l.stdev_ana, l.skewness_ana]]
219     rkc['minkowski'] = rkc.apply(
220         lambda l: cdist(XA=XA, XB=XB, metric='minkowski',
p=p)[0][0],
221         axis=1)
222     rkc.plot(x='program_time', y='minkowski', kind='scatter',
223             loglog=True, color='g', ax=ax2, sharex=True,
sharey=True)
224     XA = [[l.a_final, l['stdev'], l['skewness']]]
225     XB = [[l.a_final_ana, l.stdev_ana, l.skewness_ana]]
226     cnc['minkowski'] = cnc.apply(
227         lambda l: cdist(XA=XA, XB=XB, metric='minkowski',
p=p)[0][0],
228         axis=1)
229     cnc.plot(x='program_time', y='minkowski', kind='scatter',
230             loglog=True, color='b', ax=ax3, sharex=True,
sharey=True)
231
232 ax1.title.set_text('Pseudo-Espectral')
233 ax2.title.set_text('Runge-Kutta')
234 ax3.title.set_text('Crank-Nicolson')
235 ax1.set_ylabel('Distancia de Minkowski (p=3)')
236 ax2.set_ylabel('Distancia de Minkowski (p=3)')
237 ax3.set_ylabel('Distancia de Minkowski (p=3)')
238 ax1.set_xlabel('Tempo total (s)')
239 ax2.set_xlabel('Tempo total (s)')
240 ax3.set_xlabel('Tempo total (s)')

```

```
241
242 plt.savefig(
243     'figuras/onda_plana_comparacao_minkowski.png',
244     bbox_inches='tight')
```

A.2 Cálculo de Níveis de Energia: Oscilador Harmônico Quântico

Neste algoritmo implementamos soluções numéricas e analíticas para obtenção das autoenergias e autoestados do oscilador harmônico quântico.

É feita uma comparação afim de identificar o esforço computacional necessário para atingir determinados níveis de precisão.

```
1  #!/usr/bin/python
2  # -*- coding: utf-8 -*-
3
4  ## Oscilador Harmônico Quântico
5  ### Bibliotecas utilizadas
6  # python standard
7
8  import time
9
10 # third-party
11
12 import numpy as np
13
14 # locals
15
16 from core.constants import *
17 from core.oscilador_harmonico import *
18
19 ### Configurações Gráficas
20
21 import locale
22 locale.setlocale(locale.LC_NUMERIC, 'pt_BR.UTF-8')
23 import matplotlib.style
24 import matplotlib as mpl
25 mpl.style.use('classic')
26 get_ipython().run_line_magic('matplotlib', 'inline')
27 import matplotlib.pyplot as plt
28 plt.style.use('mestrado')
29
```

```

30 ## Performance do método pseudo-espectral
31
32 res_pe = {}
33
34 # aqui coletamos
35
36 for max_iteracoes in [int(1e5 * i) for i in range(1, 11)]:
37     res_pe[max_iteracoes] = solucao_numerica(N=1024, nmax=6,
38         method='pe',
39         iterations=max_iteracoes)
40 np.save('saidas/oscilador_harmonico_metodo_pseudo_espectral.npy',
41         res_pe)
42 res =
43     np.load('saidas/oscilador_harmonico_metodo_pseudo_espectral.npy',
44         ).item()
45 iteracoes = sorted(res.keys())
46 timers = np.array([res[it]['timers'] for it in iteracoes]).T
47 precisions = np.array([res[it]['squeclidean'] for it in
48     iteracoes]).T
49 (fig, ax) = plt.subplots()
50 ax.set_xlabel(r'Itera\c{c}\~{o}es ($\times 10^6$)')
51 ax.set_ylabel(r'Erro ($D_e$)')
52 for (i, pres) in enumerate(precisions):
53     ax.semilogy(np.array(iteracoes) / 1e6, pres,
54         label=r'$\varphi_{\{z\}}$'.format(i))
55 plt.legend()
56 plt.savefig('figuras/oscilador_harmonico_erro_por_iteracoes.png')
57 (fig, ax) = plt.subplots()
58 ax.set_xlabel(r'Tempo (s)')
59 ax.set_ylabel(r'Erro ($D_e$)')
60 for (i, pres) in enumerate(precisions):
61     ax.semilogy(timers[i], pres, label=r'$\varphi_{\{z\}}$'.format(i))
62 plt.legend()
63 plt.savefig('figuras/oscilador_harmonico_erro_por_tempo.png')
64
65 ## Visualizando autovalores e autovetores
66
67 (z_si, z_au, v_ev, v_si, v_au) = potencial_au(8.1e-6, L=100.0,
68     N=1024)
69 z_ang = z_au * au2ang
70 eigenstates_au = res[900000]['eigenstates_au']

```

```

67 eigenvalues_ev = res[900000]['eigenvalues_ev']
68 eigenstates_ang = eigenstates_au.copy()
69 for (i, es) in enumerate(eigenstates_au):
70     norm_ang = np.sqrt(simps(es * es.conj(), z_ang))
71     eigenstates_ang[i] = 0.15 * (eigenstates_au[i] / norm_ang) \
72         + eigenvalues_ev[i]
73
74 (fig, ax) = plt.subplots()
75 ax.set_xlabel(r'z (\AA)')
76 ax.set_ylabel(r'Energia (eV)')
77
78 plt.ylim(-0.1, 1.0)
79 ax.plot(z_ang, v_ev, label='V(z)')
80 for (i, es) in enumerate(eigenstates_ang):
81     ax.plot(z_ang, es) # , label=r'$\varphi_{\{i\}}(z)$'.format(i))
82     evlabel = r'$E_{\{i\}} = {:.6f}$ eV'.format(i, eigenvalues_ev[i])
83     evlabel = evlabel.replace('.', ',')
84     ax.text(-55, eigenvalues_ev[i] + 0.02, evlabel)
85     ax.text(30, eigenvalues_ev[i] + 0.02, r'$\varphi_{\{i\}}(z)$'.format(i))
86 plt.legend()
87 plt.savefig('figuras/oscilador_harmonico_autovetores.png')
88
89 (z_si, z_au, v_ev, v_si, v_au) = potencial_au(8.1e-6, L=100.0,
90     N=1024)
91 z_ang = z_au * au2ang
92 eigenstates_au = res[900000]['eigenstates_au']
93 eigenvalues_ev = res[900000]['eigenvalues_ev']
94 eigenstates_ang = eigenstates_au.copy()
95 for (i, es) in enumerate(eigenstates_au):
96     norm_ang = np.sqrt(simps(es * es.conj(), z_ang))
97     eigenstates_ang[i] = np.abs(eigenstates_au[i] / norm_ang) **
98         2 \
99         + eigenvalues_ev[i]
100 (fig, ax) = plt.subplots()
101 ax.set_xlabel(r'z (\AA)')
102 ax.set_ylabel(r'Energia (eV)')
103 plt.ylim(-0.1, 1.0)
104 ax.plot(z_ang, v_ev, label='V(z)')
105 for (i, es) in enumerate(eigenstates_ang):
106     ax.plot(z_ang, es) # , label=r'$\varphi_{\{i\}}(z)$'.format(i))
107     evlabel = r'$E_{\{i\}} = {:.6f}$ eV'.format(i, eigenvalues_ev[i])

```

```

106     evlabel = evlabel.replace('.', ',')
107     ax.text(-55, eigenvalues_ev[i] + 0.02, evlabel)
108     ax.text(30, eigenvalues_ev[i] + 0.02,
109             r'$|\varphi_{\{}}(z)|^2$'.format(i))
110 plt.legend()
111 plt.savefig('figuras/oscilador_harmonico_autovetores_2.png')

```

A.3 Cálculo de Níveis de Energia: Poço Quântico

Este algoritmo permite calcular autovalores de um poço quântico através do método Pseudo-Espectral e verifica a qualidade do resultado em comparação com a solução das equações transcendentais (5.24a) e (5.24b).

```

1  #!/usr/bin/python
2  # -*- coding: utf-8 -*-
3
4  ## Poço Quadrado Finito
5  # Neste documento demonstramos a utilização do software e
6  # indicamos os
7  # resultados, que podem ser visualizados no modo abaixo ou
8  # acessados na
9  # pasta **saidas**.
10
11
12  ### Bibliotecas utilizadas
13  # python standard
14
15  import time
16
17  # third-party
18
19  import pandas as pd
20  import numpy as np
21
22  # locals
23
24  from core.constants import *
25  from core.poco_quadrado_finito import PocoQuantico
26
27  ### Configurações gráficas
28
29  import locale

```

```
27 locale.setlocale(locale.LC_NUMERIC, 'pt_BR.UTF-8')
28 import matplotlib.style
29 import matplotlib as mpl
30 mpl.style.use('classic')
31 get_ipython().run_line_magic('matplotlib', 'inline')
32 import matplotlib.pyplot as plt
33 from matplotlib.ticker import MultipleLocator
34 plt.style.use('mestrado')
35
36 ### Inicia um poço quântico
37
38 poco_100 = PocoQuantico(well_length=100.0, well_height=1.0,
39                          N=2048,
40                          dt=1e-18)
41
42 # Este é o potencial que vamos usar:
43
44 (fix, ax) = plt.subplots(1, 1, figsize=(18, 6))
45 ax.plot(poco_100.z_ang, poco_100.v_ev)
46 ax.set_xlabel(r'z (Å)')
47 ax.set_ylabel(r'V (eV)')
48 plt.show()
49
50 # que foi iniciado com as seguintes propriedades:
51 #
52 # - **well_length=100.0**, largura de 100.0 Angstrom
53 # - **well_height=1.0**, altura de 1.0 eV
54 # - **N=2048**, 2048 pontos na malha (discretização)
55 # - **dt=1e-19**, passo de tempo de  $1 \times 10^{-18}$  segundos
56 #
57 ### Calculo dos Autoestados e Autovalores
58 #
59 # O comando abaixo solicita o cálculo dos autoestados e
60 # autovalores com
61 # precisao de 0.01 %.
62 #
63 # Está precisão não é em relação ao valor analítico, mas em
64 # relação ao
65 # valor para o qual o algoritmo convergiu (que possui um erro em
66 # relação ao analítico).
67
68 poco_100.evolucao_imaginaria(precision=1e-4)
```



```

66
67 # Como é possível ver acima (clique na tela para rolar) temos 17
68 # autoestados, com autovalores:
69
70 print poco_100.eigenvalues
71
72 # Os autovalores analíticos são:
73
74 poco_100.analytical_eigenvalues =
    np.array(poco_100.solucao_analitica())
75 print poco_100.analytical_eigenvalues
76
77 # Vamos ver o erro em cada autovalor:
78
79 eigenvalues = \
80     pd.DataFrame({'analytic': poco_100.analytical_eigenvalues,
81                   'numeric': poco_100.eigenvalues})
82 eigenvalues['error (%)'] = eigenvalues.apply(lambda l: 100.0 \
83     * (l['numeric'] / l['analytic'] - 1.0), axis=1)
84 print eigenvalues
85
86 # Vamos imprimir os autoestados:
87
88 (fix, axs) = plt.subplots(5, 4, figsize=(22, 22))
89 for i in range(5):
90     for j in range(4):
91         if 4 * i + j >= len(poco_100.eigenstates):
92             continue
93         axs[i, j].plot(poco_100.z_ang,
94             np.abs(poco_100.eigenstates[4
95                 * i + j]) ** 2)
96         axs[i, j].set_xlabel(r'z (A)')
97         axs[i, j].set_ylabel(r'$|\psi_{%d}(z)|^2$' % (4 * i +
98             j))
99 plt.show()
100
101 # Estes autoestados estão normalizados para um eixo **z** em
102 # unidades
103 # atômicas, vamos normalizar eles para um eixo **z** em Angstrom:

```

```

104
105 def normalize2ang(psi):
106
107     # psi / (<psi|psi>)(1/2)
108
109     return psi / np.sqrt(simps(psi.conj() * psi, z))
110
111
112 poco_100.eigenstates_ang = [normalize2ang(es) for es in
113                             poco_100.eigenstates]
114
115 # vamos imprimir para ver que está tudo certo:
116
117 (fix, axs) = plt.subplots(5, 4, figsize=(22, 22))
118 for i in range(5):
119     for j in range(4):
120         if 4 * i + j >= len(poco_100.eigenstates_ang):
121             continue
122         axs[i, j].plot(poco_100.z_ang,
123                        np.abs(poco_100.eigenstates_ang[4 * i +
124                        j]) ** 2)
125         axs[i, j].set_xlabel(r'z (A)')
126         axs[i, j].set_ylabel(r'$|\psi_{\{i\}}(z)|^2$' % (4 * i +
127         j))
128 plt.show()
129
130 # Vamos colocar os dados em um DataFrame para depois exportá-los
131 # para
132 # um **.csv**.
133 # o eixo z em Angstrom
134 # o potencial em eV
135 export_values = {'z_ang': poco_100.z_ang, 'v_ev': poco_100.v_ev}
136
137 for (i, state) in enumerate(poco_100.eigenstates_ang):
138     export_values['psi_%02d' % i] = state # psi
139     export_values['psi_squared_%d' % i] = np.abs(state) ** 2 #
140     |psi|^2
141 results = pd.DataFrame(export_values)
142 results.to_csv('saidas/poco_quantico_estados.csv')
143 results.head()
144

```

```
141 # Nós temos também informações sobre tempo de processamento e
    número de
142 # iterações para cada nível de energia:
143
144 perf_metrics = pd.DataFrame({
145     'time (s)': poco_100.timers,
146     'iterations': poco_100.counters,
147     'numeric precision (%)': 100 *
        poco_100.eigenvalues_precisions,
148     'analytic (eV)': poco_100.analytical_eigenvalues,
149     'numeric (eV)': poco_100.eigenvalues,
150     'actual precision (%)': 100.0 * (poco_100.eigenvalues
151         / poco_100.analytical_eigenvalues - 1.0),
152 })
153 perf_metrics.to_csv('saidas/poco_quantico_metricas.csv')
154 perf_metrics
155
156 ### Augumas relações interessantes
157
158 metrics = perf_metrics.copy()
159 metrics.reset_index(inplace=True)
160 ax = metrics[['iterations', 'time (s)']].plot(secondary_y='time
    (s)',
161         figsize=(18, 10))
162 ax.set_xlabel('eigenstate number')
163 ax.set_ylabel('Numero de iteracoes')
164 ax.right_ax.set_ylabel('Tempo de processamento (s)')
165 plt.show()
166 ax = metrics[['numeric precision (%)', 'actual precision (%)',
167             ]].plot(secondary_y='actual precision (%)',
168                     figsize=(18,
169                             10))
169 ax.set_xlabel('eigenstate number')
170 ax.set_ylabel('Precisao Numerica (%)')
171 ax.right_ax.set_ylabel('Erro em relacao ao Valor Analitico (%)')
172 plt.show()
173
174 ### Verificando os resultados analíticos
175 #
176 # Aqui vamos variar o dispositivo em largura e verificar os
    autovalores
177 # obtidos analiticamente.
```

```

178
179 eigenvalues = []
180 eigenvalues_per_length = []
181 for Vb in [1.0]:
182     for L in np.linspace(10, 80, 100):
183         d = PocoQuantico(well_length=L, well_height=Vb)
184         evs = d.solucao_analitica()
185         for ev in evs:
186             eigenvalues.append((L, ev))
187         eigenvalues_per_length.append((L, len(evs)))
188         print 'finalizamos %.2f' % L
189
190 (fix, ax) = plt.subplots(1, 1, figsize=(18, 14))
191 (x, y) = tuple(zip(*eigenvalues))
192 ax.scatter(x, y, marker='.')
193 plt.show()
194
195 (fix, ax) = plt.subplots(1, 1, figsize=(18, 10))
196 (x, y) = tuple(zip(*eigenvalues_per_length))
197 ax.scatter(x, y)
198 plt.show()
199
200 # vamos exportar os valores
201
202 (L, e) = tuple(zip(*eigenvalues))
203 l_e = pd.DataFrame({'L': L, 'e': e})
204 l_e.to_csv('saidas/poco_quantico_autovalores_por_comprimento.csv')
205 (L, n) = tuple(zip(*eigenvalues_per_length))
206 l_n = pd.DataFrame({'L': L, 'n': n})
207 l_n.to_csv('saidas/poco_quantico_numero_de_autovalores_por_comprimento.csv')
208
209 eigenvalues = []
210 eigenvalues_per_length = []
211 for Vb in [1.0]:
212     for L in np.linspace(10, 80, 100):
213         d = PocoQuantico(well_length=L, well_height=Vb, N=2048,
214                         dt=1e-18)
215         d.evolucao_imaginaria(precision=1e-4)
216         evs = d.eigenvalues
217         for ev in evs:
218             eigenvalues.append((L, ev))
219         eigenvalues_per_length.append((L, len(evs)))

```

```

220         print 'Estamos em L = %.2f' % L
221     (L, e) = tuple(zip(*eigenvalues))
222     l_e = pd.DataFrame({'L': L, 'e': e})
223     l_e.to_csv('saidas/poco_quantico_autovalores_numericos_por_comprimento.csv')
224
225     (L, e) = tuple(zip(*eigenvalues))
226     l_e = pd.DataFrame({'L': L, 'e': e})
227     l_e.to_csv('saidas/poco_quantico_autovalores_numericos_por_comprimento.csv')
228
229     numeric = \
230
231         pd.read_csv('saidas/poco_quantico_autovalores_numericos_por_comprimento
232                     , index_col=0)
233     ax = numeric[(numeric['L'] <= 80) & (numeric['e']
234         <= 1.0)].plot.scatter(x='L', y='e')
235     ax.set_xlabel(r'a (\AA)')
236     ax.set_ylabel(r'E (eV)')
237     ax.set_ylim([-0.05, 1.05])
238     ax.set_xlim([8, 82])
239     plt.savefig('figuras/poco_quantico_numerico.png',
240         bbox_inches='tight')
241
242     analitic = \
243
244         pd.read_csv('saidas/poco_quantico_autovalores_por_comprimento.csv',
245                     index_col=0)
246     ax = analitic[analitic['L'] <= 80].plot.scatter(x='L', y='e')
247     ax.set_xlabel(r'a (\AA)')
248     ax.set_ylabel(r'E (eV)')
249     ax.set_ylim([-0.05, 1.05])
250     ax.set_xlim([8, 82])
251     plt.savefig('figuras/poco_quantico_analitico.png',
252         bbox_inches='tight')
253
254     numcut = \
255
256         pd.read_csv('saidas/poco_quantico_autovalores_por_comprimento
257                     , index_col=0)
258     numcut = numcut[(numcut['L'] <= 80) & (numcut['e'] <= 1.0)]
259     anacut = \

```

```

256 numcut['type'] = ['num'] * numcut.shape[0]
257 anacut['type'] = ['ana'] * anacut.shape[0]
258 (fig, ax) = plt.subplots(1, 1)
259 ax.scatter(anacut['L'], anacut['e'], marker='o', c='k', s=40)
260 ax.scatter(numcut['L'], numcut['e'], marker='o', c='w', s=20)
261 ax.set_xlabel(r'a (\AA)')
262 ax.set_ylabel(r'E (eV)')
263 ax.set_ylim([-0.05, 1.05])
264 ax.set_xlim([8, 82])
265 plt.savefig('figuras/poco_quantico_numerico_e_analitico.png',
266             bbox_inches='tight')
267
268 ### Poço de 50 Å
269
270 poco_50 = PocoQuantico(well_length=50.0, well_height=1.0, N=2048,
271                         dt=1e-18)
272 (fix, ax) = plt.subplots(1, 1, figsize=(18, 6))
273 ax.plot(poco_50.z_ang, poco_50.v_ev)
274 ax.set_xlabel(r'z (Å)')
275 ax.set_ylabel(r'V (eV)')
276 plt.show()
277 poco_50.evolucao_imaginaria(precision=1e-4)
278 (fix, ax) = plt.subplots(1, 1)
279 vsize = np.ptp(poco_50.v_ev)
280 ax.plot(poco_50.z_ang, poco_50.v_ev, label=r'$V(z)$')
281
282 for (i, es) in enumerate(poco_50.eigenstates):
283     psi2 = np.abs(es) ** 2
284     psi2 = 0.02 * psi2 * vsize / np.max(psi2) +
285         poco_50.eigenvalues[i]
286     ax.plot(poco_50.z_ang, psi2, label=r'$|\psi_{%d}(z)|^2$' %
287            i)
288
289 ax.set_xlabel(r'$z$ (\AA)')
290 ax.set_ylabel(r'$E$ (eV)')
291 plt.legend(bbox_to_anchor=(0, 1.02, 1, 0.2), loc='lower left',
292            mode='expand', borderaxespad=0, ncol=5)
293 plt.savefig('figuras/poco_quantico_numerico_autoestados.png',
294             bbox_inches='tight')

```

A.4 Cálculo de Níveis de Energia: Poço Duplo Assimétrico

Este algoritmo calcula utilizando o método pseudo-espectral os autovalores e autovetores do poço duplo assimétrico, introduzido por Zhirnov[43] e tratado numericamente por Feit[1].

```
1 #!/usr/bin/python
2 # -*- coding: utf-8 -*-
3
4 ## Poço Duplo Assimétrico
5 ### Bibliotecas utilizadas
6 # python standard
7
8 import time
9
10 # third-party
11
12 import numpy as np
13 import pandas as pd
14 from scipy.integrate import simps
15 from scipy.fftpack import fft, ifft, fftfreq
16
17 # locals
18
19 from core.constants import *
20
21 ### Configurações gráficas
22
23 import locale
24 locale.setlocale(locale.LC_NUMERIC, 'pt_BR.UTF-8')
25 import matplotlib.style
26 import matplotlib as mpl
27 mpl.style.use('classic')
28 get_ipython().run_line_magic('matplotlib', 'inline')
29 import matplotlib.pyplot as plt
30 plt.style.use('mestrado')
31
32 ### Deslocamento do potencial
33 # constante do problema
34
35 adw_k0 = 0.0 # -132.7074997
36
37 ### Autovalores reportados pelos autores
```

```

38
39 feit_et_al = [-12.258438, -6.045418, -5.286089, -0.646627,
    0.691204,
40                4.053229, 7.368937, 11.235521, 15.431918]
41 zhirnov_325 = [-12.258992, -6.045790, -5.289386, -0.652531,
    0.666824,
42                4.009543, 7.241761, 10.819522, 14.581101]
43 zhirnov_350 = [-12.258824, -6.045688, -5.287076, -0.647054,
    0.689775,
44                4.051291, 7.364894, 11.227179, 15.413241]
45 zhirnov_375 = [-12.258805, -6.045688, -5.286878, -0.646579,
    0.690373,
46                4.052328, 7.367605, 11.233792, 15.429527]
47 zhirnov_400 = [-12.258799, -6.045687, -5.286859, -0.646541,
    0.690390,
48                4.052355, 7.367668, 11.233904, 15.429861,]
49
50 def dist(x, y, p=2.0):
51     return np.sum(np.abs(np.array(x) - np.array(y)) ** p) **
    (1.0 / p)
52
53 ### Perfil do potencial
54 potenciais = {}
55 for x0 in [3.25, 3.5, 3.75, 4.0, 6.5]:
56     # otimizando
57     L = x0 * au2ang * 2 # angstrom
58     N = 2048
59     hN = int(N / 2)
60     dt = 1e-20 # s
61     # unidades atómicas
62     L_au = L / au2ang
63     dt_au = -1j * dt / au_t
64     # malhas direta e reciproca
65     z_au = np.linspace(-L_au / 2.0, L_au / 2.0, N)
66     dz_au = np.abs(z_au[1] - z_au[0])
67     k_au = fftfreq(N, d=dz_au)
68     # constantes do potencial
69     k2, k3, k4 = 7.0, 0.5, 1.0
70     v_adw = lambda x: adw_k0 - k2 * x ** 2 + k3 * x ** 3 + k4 *
    x ** 4
71     v_au = np.vectorize(v_adw)(z_au)
72

```



```

73     potenciais[x0] = {'z_au': z_au, 'dz_au': dz_au, 'k_au': k_au,
74                       'v_au': v_au}
75
76     ## Autovalores e autovetores
77
78     valores_x0 = {}
79     res = {}
80     for x0 in [3.25, 3.5, 3.75, 4.0, 6.5]:
81         pot = potenciais[x0]
82         dz_au = pot['dz_au']
83         z_au = pot['z_au']
84         k_au = pot['k_au']
85         v_au = pot['v_au']
86         # otimizando
87         dt = 1e-20 # s
88         dt_au = -1j * dt / au_t
89         # massa efetiva
90         me_eff = 0.5
91         # split step
92         exp_v2 = np.exp(-0.5j * v_au * dt_au)
93         exp_t = np.exp(-0.5j * (2 * np.pi * k_au) ** 2 * dt_au /
94                             me_eff)
95         propagador = lambda p: exp_v2 * ifft(exp_t * fft(exp_v2 * p))
96         propagador_titulo = 'Split-Step'
97         # chutes iniciais
98         n = 27
99         a = 1.9
100        sigma = 0.87
101        g = np.vectorize(lambda x: np.exp(-(x - a) ** 2 / (2 *
102                                                sigma)) \
103                            + np.exp(-(x + a) ** 2 / (2 * sigma)))(z_au)
104        g /= np.sqrt(simps(np.abs(g) ** 2, z_au))
105        estados = np.array([g for _ in range(n)], dtype=np.complex_)
106        valores = np.zeros(n)
107        contadores = np.zeros(n)
108
109        for s in range(n):
110            v_ant = 1.0
111            while True:
112                contadores[s] += 1
113                estados[s] = propagador(estados[s])
114                # gram-shimdt

```

```

113         for m in range(s):
114             proj =.simps(estados[s] *
np.conjugate(estados[m]),
115                     z_au)
116             estados[s] -= proj * estados[m]
117         # normaliza
118         estados[s] /= np.sqrt(simps(np.abs(estados[s]) ** 2,
z_au))
119         if contadores[s] % 1000 == 0:
120             # calcula autoestados
121             # derivada segunda
122             derivada2 = ((estados[s])[:-2] - 2 *
(estados[s])[1:-1]
123                     + (estados[s])[2:]) / dz_au ** 2
124             psi = (estados[s])[1:-1]
125             psi_conj = np.conjugate(psi)
126             # <Psi|H|Psi>
127             p_h_p =.simps(psi_conj * (-0.5 * derivada2 /
me_eff
128                     + v_au[1:-1] * psi), z_au[1:-1])
129             # divide por <Psi|Psi>
130             # p_h_p /= A
131             # print(p_h_p)
132             valores[s] = p_h_p.real
133             if np.abs(1 - valores[s] / v_ant) < 1e-7:
134                 print '%d: >>> %.8e (%d)' % (s, valores[s],
135                     contadores[s])
136                 break
137             else:
138                 v_ant = valores[s]
139         valores_x0[x0] = valores
140         res[x0] = {
141             'autovalores': valores,
142             'autovetores': estados,
143             'contadores': contadores,
144             'dz_au': pot['dz_au'],
145             'z_au': pot['z_au'],
146             'k_au': pot['k_au'],
147             'v_au': pot['v_au'],
148         }
149     np.save('saidas/poco_duplo_assimetrico_full.npy', res)
150

```

```

151 (fig, axs) = plt.subplots(3, 3)
152 for i in range(3):
153     for j in range(3):
154         if 3 * i + j >= len(estados):
155             continue
156         axs[i, j].set_xlim([-6, 6])
157         axs[i, j].set_ylim([-20 + adw_k0, 20 + adw_k0])
158         axs[i, j].plot(z_au, 6 * np.array(estados[3 * i + j])
159                        + valores[3 * i + j], label=r'$\psi_{%d}'
160                        (z)$',
161                        % (3 * i + j))
162         axs[i, j].plot(z_au, v_au, label='V(z)')
163         axs[i, j].legend()
164         if i == 2:
165             axs[i, j].set_xlabel(r'z (u. a.)')
166         if j == 0:
167             axs[i, j].set_ylabel(r'V(z) (u. a.)')
168         # axs[i,j].set_ylabel(r'$\psi_{%d} (z)|^2$' % (3*i+j))
169
170
171 plt.subplots_adjust(
172     left=0.0,
173     right=1.0,
174     top=1.5,
175     bottom=0.0,
176     wspace=None,
177     hspace=None,
178 )
179 plt.savefig('figuras/poco_duplo_assimetrico.png')
180
181 ## Perfis de autovetores para comparação com Feit et al (1982)
182
183 (fig, axs) = plt.subplots(6, 2, figsize=(6, 5))
184
185 depara = {(0, 0): 0, (0, 1): 7, (1, 0): 1, (1, 1): 8, (2, 0): 2,
186           (2, 1): 10, (3, 0): 3, (3, 1): 15, (4, 0): 4, (4,
187           1): 20,
188           (5, 0): 5, (5, 1): 26}
189
189 for i in range(6):
190     for j in range(2):

```

```

191         s = depara[(i, j)]
192         axs[i, j].plot(z_au, 6 * np.array(estados[s]) +
valores[s],
193                        label=r'$\psi_{%d} (z)$' % s,
linewidth=0.4)
194         axs[i, j].legend(loc='upper right', fontsize=8)
195         axs[i, j].margins(y=0.1)
196         axs[i, j].grid(False)
197         axs[i, j].set_yticklabels([])
198         axs[i, j].set_xticklabels([])
199         axs[i, j].tick_params(direction='out', length=0, width=0,
200                                colors='r')
201 plt.subplots_adjust(left=0.2, right=0.8, bottom=0.1, top=0.9,
202                    wspace=0.03, hspace=0.05 )
203 plt.savefig('figuras/poco_duplo_assimetrico_feit.png')
204
205 ## Perfis de autovetores para comparação com Zhirnov et al (1979)
206 (fig, axs) = plt.subplots(5, 2, figsize=(6, 5))
207 depara = {(0, 0): 0, (0, 1): 1, (1, 0): 2, (1, 1): 3, (2, 0): 4,
208           (2, 1): 5, (3, 0): 6, (3, 1): 7, (4, 0): 8, (4, 1):
None}
209
210 for i in range(5):
211     for j in range(2):
212         s = depara[(i, j)]
213         axs[i, j].axvline(x=0, color='k', linewidth=0.4)
214         if s == 0 or s:
215             axs[i, j].axhline(y=valores[s], color='k',
linewidth=0.4)
216         axs[i, j].plot(z_au, 6 * np.array(estados[s]) +
valores[s],
217                        label=r'$\psi_{%d} (z)$' % s,
linewidth=0.4)
218         axs[i, j].legend(loc='upper right', fontsize=8)
219         axs[i, j].margins(y=0.1)
220         axs[i, j].grid(False)
221         axs[i, j].set_yticklabels([])
222         axs[i, j].set_xticklabels([])
223         axs[i, j].tick_params(direction='out', length=0, width=0,
224                                colors='r')
225
226 plt.subplots_adjust(left=0.2, right=0.8, bottom=0.1, top=0.9,

```

```

227 wspace=0.03,
228     hspace=0.05,
229 )
230 plt.savefig('figuras/poco_duplo_assimetrico_zhirnov.png')
231
232 ## Comparações de autovalores
233 comparacao = pd.DataFrame({'feit': feit_et_al, 'zhirnov':
234                             zhirnov_400,
235                             'pe': valores[0:9]})
236 comparacao = comparacao.assign(feit_zhirnov=100 *
237                                 abs((comparacao.feit
238                                     - comparacao.zhirnov)
239                                     / comparacao.zhirnov))
238 comparacao = comparacao.assign(pe_zhirnov=100 *
239                                 abs((comparacao.pe
240                                     - comparacao.zhirnov)
241                                     / comparacao.zhirnov))
241 comparacao
242
243 ## Gráfico com autovetores e potencial
244 res = np.load('saidas/poco_duplo_assimetrico_full.npy')
245 res = res.item()
246 vetores = res[6.5]['autovetores']
247 valores = res[6.5]['autovalores']
248 z_au = res[6.5]['z_au']
249 v_au = res[6.5]['v_au']
250 (fig, ax) = plt.subplots(1, 1)
251 ax.plot(z_au, v_au, label='V(z)')
252 for (i, vec) in enumerate(vetores[0:9]):
253     ax.plot(z_au, vec + valores[i],
254             label=r"$\psi_{\{}}$(z)".format(i))
254     ax.set_xlim([-7, 7])
255     ax.set_ylim([-18, 18])
256 ax.set_xlabel(r'z (u. a.)')
257 ax.set_ylabel(r'Energia (u. a.)')
258 plt.legend(bbox_to_anchor=(0, 1.02, 1, 0.2), loc='lower left',
259            mode='expand', borderaxespad=0, ncol=5)
260 plt.savefig('figuras/poco_assimetrico_8_autovetores.png')

```

A.5 Fotocorrente e Absorção em Poço Quântico de GaAs com Barreiras de AlGaAs

Este algoritmo utiliza o método da interação inversa para calcular as autoenergias e autofunções de uma estrutura do tipo poço quântico com barreiras proposta por Degani.[6] A fotocorrente e a absorção de fótons representados por um campo elétrico são calculadas evoluindo a autofunção do nível fundamental no tempo, para tanto é utilizado o método Pseudo-Espectral.

```

1  # coding: utf-8
2  # # Estudo da Fotocorrente e Absorção em Heteroestruturas
   Semicondutora
3  #
4  #
5  # ## Bibliotecas utilizadas
6  # python standard
7  import os
8  import time
9  import re
10 from multiprocessing import Pool, TimeoutError
11 from datetime import datetime
12 #third-party
13 import numpy as np
14 import pandas as pd
15 from scipy.integrate import.simps
16 # locals
17 from core.constants import *
18 from core.utilidades import *
19 from core.potencial_degani import *
20 # ## Configurações gráficas
21 import locale
22 locale.setlocale(locale.LC_NUMERIC, "pt_BR.UTF-8")
23 import matplotlib.style
24 import matplotlib as mpl
25 mpl.style.use('classic')
26 get_ipython().run_line_magic('matplotlib', 'inline')
27 import matplotlib.pyplot as plt
28 from matplotlib.ticker import MultipleLocator
29 plt.style.use('mestrado')
30
31 # # Fotocorrente
32

```

```

33 # ## Constantes e definições
34 # dataframe de pandas com valores utilizados para calculos
35 device = pd.DataFrame()
36 # parâmetros gerais
37 N = 1024 # tamanho padrao do grid
38 L = 1000.0 # tamanho padrao do sistema em angstrom
39 dt = 1e-17 # incremento de tempo padrao em segundos
40 dt_au = dt / au_t # incremento de tempo padrao em unidades
    atômicas
41 # bias ou diferença de potencial
42 bias = 5.0 # KV/cm LIGAR NO CASO DE FOTOCORRENTE
43 bias_v_cm = bias * 1e3
44 bias_v_m = 1e2 * bias_v_cm
45 bias_j_m = bias_v_m * q
46 device['z_ang'] = np.linspace(-L/2, L/2, N) # malha espacial em
    angstrom
47 device['x'] = device['z_ang'].apply(x_shape) # fração de alumínio
48 device['v_ev'] = device['x'].apply(algaas_gap) # potencial em eV
49 device['meff'] = device['x'].apply(algaas_meff) # massa efetiva
    em cada ponto
50
51 # ## Perfil do potencial
52 fig, ax = plt.subplots()
53 ax.set_xlabel(r'$z$ (\AA)')
54 ax.set_ylabel(r'Energia (eV)')
55 ax.plot(device.z_ang, device.v_ev)
56 plt.savefig(
57     'figuras/potencial_poco_dupla_barreira_simples.png',
58     bbox_inches='tight'
59 )
60
61 # ## Aplicando o campo estático
62 pb = list(device['v_ev']).index(0.185897) # pontos antes do
    dispositivo
63 pa = N-1-pb # pontos depois do dispositivo
64
65 def __constroi_bias(z):
66     """
67     constroi o potencial estatico usado como bias/vies
68     NAO USAR FORA DESTA CELULA
69     """
70     border_left = device['z_ang'].values[pb]

```

```

71     border_right = device['z_ang'].values[pa]
72     def f_st_ev(z): return - z * 1e-10 * bias_j_m / ev
73     if z <= border_left:
74         return f_st_ev(border_left)
75     elif z >= border_right:
76         return f_st_ev(border_right)
77     return f_st_ev(z)
78
79 device['bias_ev'] = device['z_ang'].apply(__constroi_bias)
80 device['v_st_ev'] = device['v_ev']+device['bias_ev']
81 # já replica para os valores em unidades atômicas
82 device['z_au'] = device['z_ang'].apply(lambda z: z / au2ang)
83 device['v_au'] = device['v_st_ev'].apply(lambda z: z / au2ev)
84 fig, ax = plt.subplots()
85 ax.set_xlabel(r'$z$ (\AA)')
86 ax.set_ylabel(r'Energia (eV)')
87 ax.plot(device.z_ang, device.v_st_ev)
88 plt.savefig(
89     'figuras/potencial_poco_dupla_barreira_com_bias.png',
90     bbox_inches='tight'
91 )
92
93 # ## Calculando Autovalores e Autovetores
94 # Vamos utilizar o método da interação inversa para gerar os
95 # autovalores e autovetores.
96 z = device.z_au.values
97 V = device.v_au.values
98 m = device.meff.values
99 vpp = np.ptp(device.v_ev)
100 res = interacao_inversa(z, V, m)
101 fig, ax = plt.subplots()
102 ax.set_xlabel(r'$z$ (\AA)')
103 ax.set_ylabel(r'Energia (eV)')
104 ax.plot(device.z_ang, device.v_st_ev, label=r'$V(z)$')
105
106 for i, state in enumerate(res["autovetores"]):
107     _eivenvalue = res["autovalores"][i] * au2ev
108     psi = np.abs(state)**2
109     psi *= vpp / np.ptp(psi) / 10
110     psi = (psi).real + _eivenvalue
111     ax.plot(
112         device.z_ang,

```



```

113         psi,
114         label=r'$|\Psi_d(z)|^2 \,,\,, E_d \approx %.6f \,,\,,
           eV$' % \
115             (i, i, _eivenvalue)
116     )
117
118 ax.grid(True)
119 ax.legend(loc='upper center', bbox_to_anchor=(0.5, -0.1),
120         shadow=True, ncol=2)
121 plt.savefig('figuras/double_barrier_quantum_well_degani.png',
122         bbox_inches='tight')
123
124 # ## Potencial absorvedor
125 L = 1000.0
126 N = 1024
127 z = np.linspace(-L/2,L/2,N)
128 killer = np.array([min(l,r) for l,r in zip(expit((450-z)/5),
           expit((z+450)/5))])
129 to_kill = (1+np.sin(z/2+1))
130 fig, (ax1, ax2, ax3) = plt.subplots(3, 1)
131 ax1.set_xlabel(r'$z$ (\AA)$')
132 ax1.set_ylabel(r'$A(z)$')
133 ax1.plot(z, killer)
134 ax1.xaxis.set_minor_locator(MultipleLocator(50))
135 ax1.yaxis.set_minor_locator(MultipleLocator(0.2))
136 ax1.set_ylim([-0.05, 1.05])
137 ax1.grid(which = 'minor')
138 ax2.set_xlabel(r'$z$ (\AA)$')
139 ax2.set_ylabel(r'$\sin(z/2+1)$')
140 ax2.plot(z, to_kill)
141 ax2.xaxis.set_minor_locator(MultipleLocator(50))
142 ax2.yaxis.set_minor_locator(MultipleLocator(0.2))
143 ax2.set_ylim([-0.05, 2.05])
144 ax2.grid(which = 'minor')
145 ax3.set_xlabel(r'$z$ (\AA)$')
146 ax3.set_ylabel(r'$A(z) \times \sin(z/2+1)$')
147 ax3.plot(z, killer*to_kill)
148 ax3.xaxis.set_minor_locator(MultipleLocator(50))
149 ax3.yaxis.set_minor_locator(MultipleLocator(0.2))
150 ax3.set_ylim([-0.05, 2.05])
151 ax3.grid(which = 'minor')

```

```

152 plt.savefig('figuras/absorvedor_exemplo.png',
    bbox_inches='tight')
153
154 # # Fotocorrente
155 def fotocorrente(energy:float, fosc:float=5.0,
    T:float=1e-12)->float:
156     """Calcula a fotocorrente para uma dada energia em eV (do
    campo eletrico)
157
158     Parâmetros
159     -----
160     energy : float
161         energia dos fotons incidentes em eV
162     fosc : float
163         intensidade do potencial oscilante em KV/cm
164     T : float
165         tempo total de evolucao em segundos
166
167     Retorno
168     -----
169
170     A fotocorrente
171     """
172     fosc_j_m = fosc * 1e2 * 1e3 * q # KV/cm -> J/m
173     T_au = T / au_t
174     iters = int(T_au / dt_au)
175     t_grid_au = np.linspace(0.0, T_au, iters)
176     psi, _ = normaliza(device.z_au, device.state_0)
177     meff = device['meff'].values
178     z_au = device['z_au'].values
179     dz_au = z_au[1]-z_au[0]
180     k_au = fftfreq(N, d=dz_au)
181     j_t = np.zeros(iters)
182
183     def j_p(p):
184         """J=1/(2 i m*) (psi* d(psi)/dz - psi d(psi*)/dz) """
185         dzp = z_au[p+1]-z_au[p-1]
186         pcdp = psi[p].conj() * (psi[p+1]-psi[p-1]) / dzp
187         pdpc = psi[p] * (psi[p+1].conj()-psi[p-1].conj()) / dzp
188         return ((-0.5j/(meff[p])) * (pcdp-pdpc)).real
189
190     absorbing = device['z_ang'].apply(

```

```

191         lambda z: min(expit((450-z)/5), expit((z+450)/5)))
192     z0_ang = device['z_ang'].values[0]
193     fosc_j = device['z_ang'].apply(lambda z: (z0_ang-z) * 1e-10
    * fosc_j_m)
194     fosc_ev = fosc_j / ev
195     fosc_au = fosc_ev / au2ev
196     omega_au = (energy / au2ev) / hbar_au
197     v_au_ti = device['v_au'].values
198     exp_t = np.exp(- 0.5j * (2 * np.pi * k_au) ** 2 * dt_au /
    meff)
199     exp_v2h = np.exp(- 0.5j * v_au_ti * dt_au)
200     f_espec = - 0.5j * fosc_au * dt_au
201     for i, t_au in enumerate(t_grid_au):
202         exp_v2 = exp_v2h * np.exp(f_espec *
    np.sin(omega_au*t_au))
203         psi = exp_v2 * ifft(exp_t * fft(exp_v2 * psi)) *
    absorbing
204         j_t[i] = j_p(pb-100)-j_p(pa+100)
205     return q * (simps(j_t, t_grid_au) / T_au) / T
206
207 energies = np.linspace(0.1, 0.4, 300) # energy from 100 meV to
    400 meV
208 photocurrent = []
209 def get_pc(energy):
210     pc = fotocorrente(energy=energy)
211     now = datetime.now().strftime("%Y-%m-%d %H:%M:%S")
212     print("[%s] > Energy: %.6f eV, PC: %.6e " % (now, energy,
    pc))
213     return pc
214 pool = Pool(processes=4)
215 photocurrent = pool.map(get_pc, energies)
216 np.savez("saidas/photocurrent", energies, photocurrent)
217 loads = np.load("saidas/photocurrent.npz")
218 energies, photocurrent = loads['arr_0'], loads['arr_1']
219 fig, ax = plt.subplots()
220 ax.set_xlabel(r'$E$ (eV)')
221 ax.set_ylabel(r'$J$ (\mathrm{A}\backslash, \backslash, \mathrm{m}^{-2})$')
222 ax.semilogy(energies, -np.array(photocurrent)*1e10)
223 ax2 = ax.twinx()
224 tiny_energies = np.linspace(0.1, 0.4, 10)
225 ax2.set_xlim(ax.get_xlim())
226 ax2.set_xticks(tiny_energies)

```

```

227 ax2.set_xticklabels(["%.1f" % ((h * c / (e * ev))/1e-6) for e in
    tiny_energies])
228 ax2.set_xlabel(r"$\lambda$ ($\mu$m)")
229 minorLocator_x = MultipleLocator(0.01)
230 ax.xaxis.set_minor_locator(minorLocator_x)
231 ax.grid(which = 'minor')
232 plt.savefig('figuras/fotocorrente_degani.png',
    bbox_inches='tight')
233
234 # # Absorção
235
236 # ## Definindo novamente o sistema
237 N = 1024 # tamanho padrao do grid
238 L = 500.0 # tamanho padrao do sistema em angstrom
239 dt = 1e-17 # incremento de tempo padrao em segundos
240 dt_au = dt / au_t # incremento de tempo padrao em unidades
    atômicas
241 # dataframe de pandas com valores utilizados para calculos
242 device = pd.DataFrame()
243 device['z_ang'] = np.linspace(-L/2, L/2, N) # malha espacial em
    angstrom
244 device['z_au'] = device['z_ang'].apply(lambda z: z / au2ang)
245 device['x'] = device['z_ang'].apply(x_shape)
246 device['v_ev'] = device['x'].apply(algaas_gap)
247 device['meff'] = device['x'].apply(algaas_meff)
248 pb = list(device['v_ev']).index(0.185897) # pontos antes do
    dispositivo
249 pa = N-1-pb # pontos depois do dispositivo
250 # não precisa de bias
251 bias = 0.0
252 bias_v_cm = bias * 1e3
253 bias_v_m = 1e2 * bias_v_cm
254 bias_j_m = bias_v_m * q
255 # mas precisa de campo elétrico
256 fosc = 5.0 # KV/cm
257 fosc_j_m = fosc * 1e2 * 1e3 * q # KV/cm -> J/m
258 fosc_au = fosc_j_m / au_ef
259 z_au = device.z_au
260 Hpo = z_au * fosc_au
261
262 def __constroi_bias(z):
263     """

```

```

264     constroi o potencial estatico usado como bias/vies
265     NAO USAR FORA DESTA CELULA
266     """
267     border_left = device['z_ang'].values[pb]
268     border_right = device['z_ang'].values[pa]
269
270     def f_st_ev(z): return -(z*1e-10)*(bias_j_m)/ev
271
272     if z <= border_left:
273         return f_st_ev(border_left)
274     elif z >= border_right:
275         return f_st_ev(border_right)
276     return f_st_ev(z)
277
278 device['bias_ev'] = device['z_ang'].apply(__constroi_bias)
279 device['v_st_ev'] = device['v_ev']+device['bias_ev']
280 device['v_au'] = device['v_st_ev'].apply(lambda z: z / au2ev)
281 fig, ax = plt.subplots()
282 ax.set_xlabel(r'$z$ (\AA)')
283 ax.set_ylabel(r'Energia (eV)')
284 ax.plot(device.z_ang, device.v_st_ev)
285 plt.savefig('figuras/absorcao_potencial_poco_dupla_barreira_com_bias.png',
286             bbox_inches='tight')
287
288 # ## Calculando Autovalores e Autovetores
289 z = device.z_au.values
290 V = device.v_au.values
291 m = device.meff.values
292 vpp = np.ptp(device.v_ev)
293 res = interacao_inversa(z, V, m)
294 fig, ax = plt.subplots()
295 ax.set_xlabel(r'$z$ (\AA)')
296 ax.set_ylabel(r'Energia (eV)')
297 ax.plot(device.z_ang, device.v_st_ev, label=r'$V(z)$')
298
299 for i, state in enumerate(res["autovetores"]):
300     _eivenvalue = res["autovalores"][i] * au2ev
301     psi = np.abs(state)**2
302     psi *= vpp / np.ptp(psi) / 10
303     psi = (psi).real + _eivenvalue
304     ax.plot(device.z_ang, psi, label=r'$|\Psi_{%d}(z)|^2$ \,\,\,\,
305             E_{%d} \approx %.6f \,\,\, eV$' % (i, i, _eivenvalue))

```

```

304
305 ax.grid(True)
306 ax.legend(loc='upper center', bbox_to_anchor=(0.5, -0.1),
          shadow=True, ncol=2)
307 plt.savefig('figuras/double_barrier_quantum_well_degani_sem_vies.png',
          bbox_inches='tight')
308
309 # ## Absorção com regra de ouro de Fermi
310 z_au = device.z_au.values
311 eigenstates = res["autovetores"]
312 eigenvalues = res["autovalores"] * au2ev
313 psi0 = eigenstates[0].copy()
314 psi0_au, _ = normaliza(z_au, psi0)
315 e0_au = eigenvalues[0] / au2ev
316 psi1 = eigenstates[1].copy()
317 psi1_au, _ = normaliza(z_au, psi1)
318 e1_au = eigenvalues[1] / au2ev
319 psi2 = eigenstates[2].copy()
320 psi2_au, _ = normaliza(z_au, psi2)
321 e2_au = eigenvalues[2] / au2ev
322 w10_au = (e1_au - e0_au) / hbar_au
323 w20_au = (e2_au - e0_au) / hbar_au
324 p1_Hpo_p0_au = simps(psi0_au.conj() * Hpo * psi1_au, z_au)
325 p1_Hpo_p0_au_2 = p1_Hpo_p0_au.conj() * p1_Hpo_p0_au
326 p2_Hpo_p0_au = simps(psi0_au.conj() * Hpo * psi2_au, z_au)
327 p2_Hpo_p0_au_2 = p2_Hpo_p0_au.conj() * p2_Hpo_p0_au
328 energies = np.linspace(0.1, 0.4, 1000) # ev
329 energies_au = energies / au2ev
330 omegas_au = energies_au / hbar_au
331 t0 = 1e-12
332 t0_au = t0 / au_t
333 pcte10 = t0_au**2 * p1_Hpo_p0_au_2
334 pcte20 = t0_au**2 * p2_Hpo_p0_au_2
335
336 def absorption10(w_au):
337     a1 = (np.sin((w10_au - w_au)*t0_au/2))/((w10_au - w_au)*t0_au/2)
338     a2 = (np.sin((w10_au + w_au)*t0_au/2))/((w10_au + w_au)*t0_au/2)
339     a3 = 2.0*np.cos(w_au*t0_au) * a1 * a2
340     return (pcte10 * (a1**2 + a2**2 + a3)).real
341
342 def absorption20(w_au):
343     a1 = (np.sin((w20_au - w_au)*t0_au/2))/((w20_au - w_au)*t0_au/2)

```

```

344     a2 = (np.sin((w20_au+w_au)*t0_au/2))/((w20_au+w_au)*t0_au/2)
345     a3 = 2.0*np.cos(w_au*t0_au) * a1 * a2
346     return (pcte20 * (a1**2+a2**2+a3)).real
347
348 fig, ax = plt.subplots()
349 ax.set_xlabel(r'Energia (eV)')
350 ax.set_ylabel(r'Absor\c{c}\~{a}o (unid. arb.)')
351 ax.semilogy(
352     omegas_au*au2ev, np.vectorize(absorption10)(omegas_au).real,
353     label=r'$\psi_0(z) \rightarrow \psi_1(z)$')
354 ax.semilogy(
355     omegas_au*au2ev, np.vectorize(absorption20)(omegas_au).real,
356     label=r'$\psi_0(z) \rightarrow \psi_2(z)$')
357 ax.grid(True)
358 plt.legend()
359 plt.savefig(
360     'figuras/absorcao_poco_dupla_barreira_fermi_golden_rule.png',
361     bbox_inches='tight')
362
363 # ### Absorção com evolução temporal
364 def absorption_time_evolution(energy, fosc=5.0, T=1e-12):
365     fosc_j_m = fosc * 1e2 * 1e3 * q # KV/cm -> J/m
366     T_au = T / au_t
367     iters = int(T_au / dt_au)
368     t_grid_au = np.linspace(0.0, T_au, iters)
369     meff = device['meff'].values
370     z_au = device['z_au'].values
371     dz_au = z_au[1]-z_au[0]
372     k_au = fftfreq(N, d=dz_au)
373     d1r = np.zeros(iters)
374     d1i = np.zeros(iters)
375     d2r = np.zeros(iters)
376     d2i = np.zeros(iters)
377     psi = np.array(device.state_0, dtype=np.complex_)
378     psi /= np.sqrt(simps(psi*psi.conj(), device.z_au))
379     psi1 = eigenstates[1].copy()
380     psi1_au = psi1 / np.sqrt(simps(psi1.conj()*psi1,z_au))
381     e1_au = eigenvalues[1] / au2ev
382     psi2 = eigenstates[2].copy()
383     psi2_au = psi2 / np.sqrt(simps(psi2.conj()*psi2,z_au))
384     e2_au = eigenvalues[2] / au2ev
385     absorbing = device['z_ang'].apply(

```

```

386         lambda z: min(expit((220-z)/3), expit((z+220)/3)))
387     z0_ang = device['z_ang'].values[0]
388     fosc_j = device['z_ang'].apply(lambda z: (z0_ang-z) * 1e-10
* fosc_j_m)
389     fosc_ev = fosc_j / ev
390     fosc_au = fosc_ev / au2ev
391     omega_au = (energy / au2ev) / hbar_au
392     v_au_ti = device['v_au'].values
393     exp_t = np.exp(- 0.5j * (2 * np.pi * k_au) ** 2 * dt_au /
meff)
394     exp_v2h = np.exp(- 1.0j * v_au_ti * dt_au)
395     f_espec = - 1.0j * fosc_au * dt_au
396     psi1_au_c = psi1_au.conj()
397     psi1_au_c_Hp = psi1_au_c * (z_au * fosc_j_m / au_ef)
398     psi2_au_c = psi2_au.conj()
399     psi2_au_c_Hp = psi2_au_c * (z_au * fosc_j_m / au_ef)
400     for i, t_au in enumerate(t_grid_au):
401         exp_v2 = exp_v2h * np.exp(f_espec *
np.sin(omega_au*t_au))
402         psi = ifft(exp_t * fft(exp_v2 * psi)) * absorbing
403         p1 = simps(psi1_au_c_Hp * np.exp(1.0j * e1_au * t_au) *
psi, z_au) * \
404             simps(psi1_au_c * np.exp(1.0j * e1_au * t_au) * psi,
z_au)
405         p2 = simps(psi2_au_c_Hp * np.exp(1.0j * e2_au * t_au) *
psi, z_au) * \
406             simps(psi2_au_c * np.exp(1.0j * e2_au * t_au) * psi,
z_au)
407         d1i[i] = 2 * (p1).imag
408         d1r[i] = 2 * (p1).real
409         d2i[i] = 2 * (p2).imag
410         d2r[i] = 2 * (p2).real
411
412     abs1 = (simps(d1i*np.cos(omega_au*t_grid_au), t_grid_au) /
T_au)
413     abs2 = (simps(d1r*np.cos(omega_au*t_grid_au), t_grid_au) /
T_au)
414     abs3 = (simps(d2i*np.cos(omega_au*t_grid_au), t_grid_au) /
T_au)
415     abs4 = (simps(d2r*np.cos(omega_au*t_grid_au), t_grid_au) /
T_au)
416     return abs1, abs2, abs3, abs4

```



```

417
418 energies = np.linspace(0.1, 0.4, 300) # energy from 100 meV to
      400 meV
419 def get_abs(energy):
420     pc = absorption_time_evolution(energy=energy)
421     now = datetime.now().strftime("%Y-%m-%d %H:%M:%S")
422     print("[%s] > Energy: %.6f eV, Abs: %.6e " % (now, energy,
      pc))
423     return pc
424 pool = Pool(processes=4)
425 absorption_values = pool.map(get_abs, energies)
426 abs1 = [a[0] for a in absorption_values]
427 abs2 = [a[1] for a in absorption_values]
428 abs3 = [a[2] for a in absorption_values]
429 abs4 = [a[3] for a in absorption_values]
430 np.savez("saidas/absorption_1_cos_j", energies, abs1)
431 np.savez("saidas/absorption_2_cos_j", energies, abs2)
432 np.savez("saidas/absorption_1_cos", energies, abs3)
433 np.savez("saidas/absorption_2_cos", energies, abs4)
434 loads1 = np.load("saidas/absorption_1_cos_j.npz")
435 loads2 = np.load("saidas/absorption_2_cos_j.npz")
436 energies = loads1['arr_0']
437 abs1 = loads1['arr_1']
438 abs2 = loads2['arr_1']
439 fig, ax = plt.subplots()
440 ax.set_xlabel(r'$E$ (eV)')
441 ax.set_ylabel(r'Absor\c{c}\~{a}o (unid. arb.)')
442 ax.semilogy(energies, energies*(np.abs(abs1)+np.abs(abs2)))
443 plt.savefig('figuras/absorcao_degani.png', bbox_inches='tight')
444 df = pd.read_csv('saidas/absorption.csv')
445 energy = df.energy.values
446 d1r = df.d1r.values
447 d2r = df.d2r.values
448 d1i = df.d1i.values
449 d2i = df.d2i.values
450 fig, ax = plt.subplots()
451 ax.set_xlabel(r'$E$ (eV)')
452 ax.set_ylabel(r'Absor\c{c}\~{a}o (unid. arb.)')
453 #ax.semilogy(energy, energy*(np.abs(d1i)), label=r'$\psi_0$
      \rightarrow \psi_1$')
454 #ax.semilogy(energy, energy*(np.abs(d2i)), label=r'$\psi_0$
      \rightarrow \psi_2$')

```

```

455 ax.semilogy(energy, energy*(np.abs(d2i)))
456 plt.legend()
457 plt.savefig('figuras/absorcao_degani_2.png', bbox_inches='tight')

```

A.6 Efeitos da Tensão e Segregação do In em Poços Quânticos de InGaAs/GaAs

Este algoritmo leva em conta efeitos de tensão e segregação para calcular as energias de recombinação entre elétrons e buracos durante medidas de PL em poços quânticos de InGaAs sobre GaAs.

```

1  # coding: utf-8
2  # # Efeitos de Segregação e Tensão em Poços Quânticos de
    InGaAs/GaAs
3  # ## Bibliotecas utilizadas
4  # third-party
5  import numpy as np
6  import pandas as pd
7  from scipy.interpolate import interp1d
8  # locals
9  from core.constants import *
10 from core.utilidades import *
11 from core.database import *
12 # ## Configurações gráficas
13
14 import locale
15 locale.setlocale(locale.LC_NUMERIC, "pt_BR.UTF-8")
16 import matplotlib.style
17 import matplotlib as mpl
18 mpl.style.use('classic')
19 get_ipython().run_line_magic('matplotlib', 'inline')
20 import matplotlib.pyplot as plt
21 plt.style.use('mestrado')
22
23 # ## Configurações do sistema
24 # São 4 poços de InGaAs/GaAs com a fração de In pretendida
    $x_0=0\{, \}14$.
25 # Os poços eram de 10, 15, 21 e 28 monocamadas.
26 N = 2048 # número de pontos da malha espacial
27 T = 77.0 # temperatura da PL em K
28 x0 = 0.14 # fração pretendida

```

```

29 monocamadas = [10, 15, 21, 28]
30
31 # ## Funções úteis
32 def interpola_concentracao(x_total, tamanho_sistema, N):
33     metade = tamanho_sistema / 2.0
34     z_temp = np.linspace(- metade, metade, len(x_total))
35     z_ang = np.linspace(- metade, metade, N)
36     f1 = interp1d(z_temp, x_total, kind='nearest')
37     x_total = f1(z_ang)
38     return z_ang, x_total
39
40 def in_segregacao(x0, R, n, N=None, r=1.0):
41     if N:
42         return r * x0 * (1 - R ** N) * R ** (n - N)
43     return r * x0 * (1 - R ** n)
44
45 def x_grid(mc, x0, R):
46     i = 0
47     x_grid = []
48     while True:
49         i += 1
50         if i > mc:
51             in_x = in_segregacao(x0, R, i, mc)
52         else:
53             in_x = in_segregacao(x0, R, i)
54         if in_x < 0.0001:
55             break
56         x_grid.append(in_x)
57     return x_grid
58
59 def calcula_pl(z_ang, perfil_liga, tensao=False, CB0=0.67,
60               VB0=0.33):
61     me = np.array([a.me_g for a in perfil_liga])
62     mhh = np.array([a.mhh_z for a in perfil_liga])
63     gap = np.array([a.gap_g(T) for a in perfil_liga])
64     vbo = np.array([a.vbo for a in perfil_liga])
65     Vv = vbo[0] - vbo
66     Vc = gap - gap[0] + (vbo[0] - vbo)
67     if tensao:
68         ac = np.array([a.ac for a in perfil_liga])
69         av = np.array([a.av for a in perfil_liga])
70         b = np.array([a.b for a in perfil_liga])

```

```

70     a0 = np.array([a.alc(T) for a in perfil_liga])
71     c11 = np.array([a.c11 for a in perfil_liga])
72     c12 = np.array([a.c12 for a in perfil_liga])
73     exx = eyy = (a0[0] - a0) / a0
74     ezz = - 2.0 * (c12 / c11) * exx
75     Tr = exx + eyy + ezz
76     nTr = exx + eyy - 2.0 * ezz
77     ajuste_c = ac * Tr
78     ajuste_v = av * Tr - (b / 2.0) * nTr
79     gap = gap + ajuste_c + ajuste_v
80     Vv = Vv - ajuste_v
81     Vc = Vc + ajuste_c
82
83     # ajusta o zero no mínimo do poço
84     Vv_red = Vv - np.min(Vv)
85     Vc_red = Vc - np.min(Vc)
86     # valores em unidades atômicas
87     Vc_au = Vc_red / au2ev
88     Vv_au = Vv_red / au2ev
89     z_au = z_ang / au2ang
90     # calcula o nível fundamental nmax=1 facilita no tempo
91     res_e = interacao_inversa(z_au, Vc_au, me, nmax=1) #
92     # eletron - condução
93     res_hh = interacao_inversa(z_au, Vv_au, mhh, nmax=1) #
94     # buraco - valência
95     # calcula PL subtraindo 0.007 da energia do exciton
96     eigen_e = res_e['autovalores'][0] * au2ev # em eV
97     eigen_hh = res_hh['autovalores'][0] * au2ev # em eV
98     # o gap usado é o menor dentro do poço
99     GAP = np.min(gap)
100     return GAP + eigen_e + eigen_hh - 0.007
101
102 # # Cálculo da PL
103 # ## PL obtida experimentalmente
104 pl_experimental = {
105     10: 1.45337,
106     15: 1.42287,
107     21: 1.39625,
108     28: 1.37674
109 }
110
111 # ## PL simples

```

```

110 # Valor da PL supondo poço quântico simples.
111 pl_numerica_simples = {}
112 for mc in monocamadas:
113     # concentracao em cada camada do poço
114     x_poco = [x0] * mc
115     # utilizando barreiras de 250 angstroms
116     x_barreira = [0.0] * int(250.0 / InGaAs(0.0).alc(T))
117     # concentração
118     x_total = x_barreira + x_poco + x_barreira
119     # considerando que o parametro de rede muda em cada camada
120     tamanho_sistema = np.sum([InGaAs(x).alc(T) for x in x_total])
121     # interpola concentração ponto a ponto para N pontos
122     z_ang, x_total = interpola_concentracao(x_total,
123     tamanho_sistema, N)
124     perfil_liga = [InGaAs(x) for x in x_total]
125     # cálculo da PL
126     pl = calcula_pl(z_ang, perfil_liga)
127     pl_numerica_simples[mc] = pl
128     print("MC: {} monocamadas, PL: {:.6f} eV".format(mc, pl))
129
129 pl_exp = [pl_experimental[mc] for mc in monocamadas]
130 pl_num = [pl_numerica_simples[mc] for mc in monocamadas]
131 fig, ax = plt.subplots()
132 ax.plot(monocamadas, pl_exp, label=r"PL experimental",
133     marker='o')
134 ax.plot(monocamadas, pl_num, label=r"PL num\ '{e}rica",
135     marker='o')
136 ax.grid(True)
137 ax.set_xlabel('Monocamadas')
138 ax.set_ylabel('Energia (eV)')
139 ax.title.set_text(r"Compara\c{c}\~{a}o Po\c{c}o Simples $\times$ $
140     Experimento")
141 ax.set_xlim([9, 29])
142 plt.legend(loc='upper center', bbox_to_anchor=(0.50, -0.12),
143     shadow=True, ncol=2)
144 plt.plot()
145
146 # ## PL com efeitos de tensão
147 pl_numerica_tensao = {}
148 for mc in monocamadas:
149     # concentracao em cada camada do poço
150     x_poco = [x0] * mc

```

```

147     # utilizando barreiras de 250 angstroms
148     x_barreira = [0.0] * int(250.0 / InGaAs(0.0).alc(T))
149     # concentração
150     x_total = x_barreira + x_poco + x_barreira
151     # considerando que o parametro de rede muda em cada camada
152     tamanho_sistema = np.sum([InGaAs(x).alc(T) for x in x_total])
153     # interpola concentração ponto a ponto para N pontos
154     z_ang, x_total = interpola_concentracao(x_total,
tamanho_sistema, N)
155     perfil_liga = [InGaAs(x) for x in x_total]
156     # cálculo da PL
157     pl = calcula_pl(z_ang, perfil_liga, tensao=True)
158     pl_numerica_tensao[mc] = pl
159     print("MC: {} monocamadas, PL: {:.6f} eV".format(mc, pl))
160
161 pl_exp = [pl_experimental[mc] for mc in monocamadas]
162 pl_num_1 = [pl_numerica_simples[mc] for mc in monocamadas]
163 pl_num_2 = [pl_numerica_tensao[mc] for mc in monocamadas]
164 fig, ax = plt.subplots()
165 ax.plot(monocamadas, pl_exp, label=r"PL experimental",
marker='o')
166 ax.plot(monocamadas, pl_num_1, label=r"Po\c{c}o Qu\~{a}ntico
(PQ)", marker='o')
167 ax.plot(monocamadas, pl_num_2, label=r"PQ com Tens\~{a}o",
marker='o')
168 ax.grid(True)
169 ax.set_xlabel('Monocamadas')
170 ax.set_ylabel('Energia (eV)')
171 ax.title.set_text(r"Compara\c{c}\~{a}o Po\c{c}o com Tens\~{a}o
$\times$ Experimento")
172 ax.set_xlim([9, 29])
173 plt.legend(loc='upper center', bbox_to_anchor=(0.50, -0.12),
shadow=True, ncol=2)
174 plt.plot()
175
176 # ## PL com efeitos de tensão e segregação
177 pl_numerica_tensao_segregacao = {}
178 for mc in monocamadas:
179     # concentracao em cada camada do poco
180     x_poco = x_grid(mc, x0, R=0.867)
181     # utilizando barreiras de 250 angstroms
182     x_barreira = [0.0] * int(250.0 / InGaAs(0.0).alc(T))

```

```

183     # concentração
184     x_total = x_barreira + x_poco + x_barreira
185     # considerando que o parametro de rede muda em cada camada
186     tamanho_sistema = np.sum([InGaAs(x).alc(T) for x in x_total])
187     # interpola concentração ponto a ponto para N pontos
188     z_ang, x_total = interpola_concentracao(x_total,
189                                             tamanho_sistema, N)
189     perfil_liga = [InGaAs(x) for x in x_total]
190     # cálculo da PL
191     pl = calcula_pl(z_ang, perfil_liga, tensao=True)
192     pl_numerica_tensao_segregacao[mc] = pl
193     print("MC: {} monocamadas, PL: {:.6f} eV".format(mc, pl))
194
195 pl_exp = [pl_experimental[mc] for mc in monocamadas]
196 pl_num_1 = [pl_numerica_simples[mc] for mc in monocamadas]
197 pl_num_2 = [pl_numerica_tensao[mc] for mc in monocamadas]
198 pl_num_3 = [pl_numerica_tensao_segregacao[mc] for mc in
199             monocamadas]
200 fig, ax = plt.subplots()
201 ax.plot(monocamadas, pl_exp, label=r"PL experimental",
202         marker='o')
203 ax.plot(monocamadas, pl_num_1, label=r"Poço Quântico
204         (PQ)", marker='o')
205 ax.plot(monocamadas, pl_num_2, label=r"PQ com Tensão",
206         marker='o')
207 ax.plot(monocamadas, pl_num_3, label=r"PQ com Tensão e
208         Segregação", marker='o')
209 ax.grid(True)
210 ax.set_xlabel('Monocamadas')
211 ax.set_ylabel('Energia (eV)')
212 # ax.title.set_text(r"Comparaço Poo com Tenso
213 # e Segregao $ \times $ Experimento")
214 ax.set_xlim([9, 29])
215 plt.legend(loc='upper center', bbox_to_anchor=(0.50, -0.12),
216           shadow=True, ncol=2)
217 plt.savefig('figuras/ingaas_pl_77_comparacao.png',
218           bbox_inches='tight')

```


ANEXO B – Bibliotecas

Neste anexo apresentamos algumas bibliotecas que desenvolvemos para facilitar algumas operações realizadas no Anexo A.

B.1 Constantes

Estas são as constantes físicas utilizadas em todos os procedimentos.

```

1  # -*- coding: utf-8 -*-
2  # neste arquivo apenas listamos as constantes físicas
3  # com um nome mais amigável para utilização em outros
4  # lugares e manter uma certa padronização
5
6  # third-party
7  import scipy.constants as cte
8
9  # transformações para unidades atômicas
10 au_l = cte.value('atomic unit of length')
11 au_t = cte.value('atomic unit of time')
12 au_e = cte.value('atomic unit of energy')
13 au_v = cte.value('atomic unit of electric potential')
14 au_ef = cte.value('atomic unit of electric field')
15
16 # Constantes físicas
17 me = cte.value('electron mass')
18 c = cte.value('speed of light in vacuum')
19 q = cte.value('elementary charge')
20 hbar_ev = cte.value('Planck constant over 2 pi in eV s')
21 hbar = hbar_si = cte.value('Planck constant over 2 pi')
22 h = cte.value('Planck constant')
23 ev = cte.value('electron volt')
24
25 # outras relações de interesse
26 au2ang = au_l / 1e-10
27 au2ev = au_e / ev
28 hbar_au = 1.0

```

```
29 me_au = 1.0
```

B.2 Database

Parâmetros utilizados para calcular propriedades e perfis de potenciais de hetero-estruturas semicondutoras.

```
1  # -*- coding: utf-8 -*-
2
3  class Alloy(object):
4      alc_a = 0.0
5      alc_b = 0.0
6      eg_g = 0.0
7      alpha_g = 0.0
8      beta_g = 0.0
9      eg_x = 0.0
10     alpha_x = 0.0
11     beta_x = 0.0
12     eg_l = 0.0
13     alpha_l = 0.0
14     beta_l = 0.0
15     delta_so = 0.0
16     me_g = 0.0
17     ml_l = 0.0
18     mt_l = 0.0
19     mdos_l = 0.0
20     ml_x = 0.0
21     mt_x = 0.0
22     mdos_x = 0.0
23     gamma_1 = 0.0
24     gamma_2 = 0.0
25     gamma_3 = 0.0
26     mso = 0.0
27     ep = 0.0
28     f = 0.0
29     vbo = 0.0
30     ac = 0.0
31     av = 0.0
32     b = 0.0
33     d = 0.0
34     c11 = 0.0
35     c12 = 0.0
```

```
36     c44 = 0.0
37
38     def gap_g(self, T=0.0):
39         return self.eg_g - self.alpha_g * T ** 2 / (T +
self.beta_g)
40
41     def alc(self, T=0.0):
42         return self.alc_a + self.alc_b * (T - 300.0)
43
44     @property
45     def a(self):
46         return self.ac + self.av
47
48     @property
49     def mhh_z(self):
50         return 1.0 / (self.gamma_1 - 2.0 * self.gamma_2)
51
52     @property
53     def mhh_110(self):
54         gamma = 2.0 * self.gamma_1 - self.gamma_2 - 3.0 *
self.gamma_3
55         return 2.0 / gamma
56
57     @property
58     def mhh_111(self):
59         gamma = self.gamma_1 - 2.0 * self.gamma_3
60         return 1.0 / gamma
61
62
63 class GaAs(Alloy):
64     def __init__(self):
65         self.alc_a = 5.65325
66         self.alc_b = 3.88e-5
67         self.eg_g = 1.519
68         self.alpha_g = 0.0005405
69         self.beta_g = 204.0
70         self.eg_x = 1.981
71         self.alpha_x = 0.00046
72         self.beta_x = 204.0
73         self.eg_l = 0.0
74         self.alpha_l = 0.0
75         self.beta_l = 0.0
```

```
76         self.delta_so = 0.341
77         self.me_g = 0.067
78         self.ml_l = 1.9
79         self.mt_l = 0.0754
80         self.mdos_l = 0.56
81         self.ml_x = 1.3
82         self.mt_x = 0.23
83         self.mdos_x = 0.85
84         self.gamma_1 = 6.98
85         self.gamma_2 = 2.06
86         self.gamma_3 = 2.93
87         self.mso = 0.172
88         self.ep = 28.8
89         self.f = -1.94
90         self.vbo = -0.8
91         self.ac = -7.17
92         self.av = -1.16
93         self.b = -2.0
94         self.d = -4.8
95         self.c11 = 1221.0
96         self.c12 = 566.0
97         self.c44 = 600.0
98
99
100 class AlAs(Alloy):
101     def __init__(self):
102         self.alc_a = 5.6611
103         self.alc_b = 2.9e-5
104         self.eg_g = 3.099
105         self.alpha_g = 0.000885
106         self.beta_g = 530.0
107         self.eg_x = 2.24
108         self.alpha_x = 0.0007
109         self.beta_x = 530.0
110         self.eg_l = 0.0
111         self.alpha_l = 0.0
112         self.beta_l = 0.0
113         self.delta_so = 0.28
114         self.me_g = 0.15
115         self.ml_l = 1.32
116         self.mt_l = 0.15
117         self.mdos_l = 0.0
```

```
118         self.ml_x = 0.97
119         self.mt_x = 0.22
120         self.mdos_x = 0.0
121         self.gamma_1 = 3.76
122         self.gamma_2 = 0.82
123         self.gamma_3 = 1.42
124         self.mso = 0.28
125         self.ep = 21.1
126         self.f = -0.48
127         self.vbo = -1.33
128         self.ac = -5.64
129         self.av = -2.47
130         self.b = -2.3
131         self.d = -3.4
132         self.c11 = 1250.0
133         self.c12 = 534.0
134         self.c44 = 542.0
135
136
137     class InAs(Alloy):
138         def __init__(self):
139             self.alc_a = 6.0583
140             self.alc_b = 2.74e-5
141             self.eg_g = 0.417
142             self.alpha_g = 0.000276
143             self.beta_g = 93.0
144             self.eg_x = 1.433
145             self.alpha_x = 0.000276
146             self.beta_x = 93.0
147             self.eg_l = 1.133
148             self.alpha_l = 0.000276
149             self.beta_l = 93.0
150             self.delta_so = 0.39
151             self.me_g = 0.026
152             self.ml_l = 0.64
153             self.mt_l = 0.05
154             self.mdos_l = 0.29
155             self.ml_x = 1.13
156             self.mt_x = 0.16
157             self.mdos_x = 0.64
158             self.gamma_1 = 20.0
159             self.gamma_2 = 8.5
```

```

160         self.gamma_3 = 9.2
161         self.mso = 0.14
162         self.ep = 21.5
163         self.f = -2.9
164         self.vbo = -0.59
165         self.ac = -5.08
166         self.av = -1.0
167         self.b = -1.8
168         self.d = -3.6
169         self.c11 = 832.9
170         self.c12 = 452.6
171         self.c44 = 395.9
172
173     class InGaAs(Alloy):
174         def __init__(self, x):
175             self.c_eg_g = 0.477
176             self.c_eg_x = 1.4
177             self.c_eg_l = 0.33
178             self.c_delta_so = 0.15
179             self.c_me_g = 0.0091
180             self.c_mhh_001 = -0.145
181             self.c_mlh_001 = 0.0202
182             self.c_ep = -1.48
183             self.c_f = 1.77
184             self.c_vbo = -0.38
185             self.c_ac = 2.61
186
187             self.alloy_1 = GaAs()
188             self.alloy_2 = InAs()
189
190             self.alc_a = self.alloy_1.alc_a * (1.0 - x) +
self.alloy_2.alc_a * x
191             self.alc_b = self.alloy_1.alc_b * (1.0 - x) +
self.alloy_2.alc_b * x
192             self.eg_g = self.alloy_1.eg_g * (1.0 - x) +
self.alloy_2.eg_g * x - x * (1.0 - x) * self.c_eg_g
193             self.alpha_g = self.alloy_1.alpha_g * (1.0 - x) +
self.alloy_2.alpha_g * x
194             self.beta_g = self.alloy_1.beta_g * (1.0 - x) +
self.alloy_2.beta_g * x
195             self.eg_x = self.alloy_1.eg_x * (1.0 - x) +
self.alloy_2.eg_x * x - x * (1.0 - x) * self.c_eg_x

```

```
196         self.alpha_x = self.alloy_1.alpha_x * (1.0 - x) +
self.alloy_2.alpha_x * x
197         self.beta_x = self.alloy_1.beta_x * (1.0 - x) +
self.alloy_2.beta_x * x
198         self.eg_l = self.alloy_1.eg_l * (1.0 - x) +
self.alloy_2.eg_l * x - x * (1.0 - x) * self.c_eg_l
199         self.alpha_l = self.alloy_1.alpha_l * (1.0 - x) +
self.alloy_2.alpha_l * x
200         self.beta_l = self.alloy_1.beta_l * (1.0 - x) +
self.alloy_2.beta_l * x
201         self.delta_so = self.alloy_1.delta_so * (1.0 - x) +
self.alloy_2.delta_so * x
202         self.me_g = self.alloy_1.me_g * (1.0 - x) +
self.alloy_2.me_g * x - x * (1.0 - x) * self.c_me_g
203         self.ml_l = self.alloy_1.ml_l * (1.0 - x) +
self.alloy_2.ml_l * x
204         self.mt_l = self.alloy_1.mt_l * (1.0 - x) +
self.alloy_2.mt_l * x
205         self.mdos_l = self.alloy_1.mdos_l * (1.0 - x) +
self.alloy_2.mdos_l * x
206         self.ml_x = self.alloy_1.ml_x * (1.0 - x) +
self.alloy_2.ml_x * x
207         self.mt_x = self.alloy_1.mt_x * (1.0 - x) +
self.alloy_2.mt_x * x
208         self.mdos_x = self.alloy_1.mdos_x * (1.0 - x) +
self.alloy_2.mdos_x * x
209         self.gamma_1 = self.alloy_1.gamma_1 * (1.0 - x) +
self.alloy_2.gamma_1 * x
210         self.gamma_2 = self.alloy_1.gamma_2 * (1.0 - x) +
self.alloy_2.gamma_2 * x
211         self.gamma_3 = self.alloy_1.gamma_3 * (1.0 - x) +
self.alloy_2.gamma_3 * x
212         self.mso = self.alloy_1.mso * (1.0 - x) +
self.alloy_2.mso * x
213         self.ep = self.alloy_1.ep * (1.0 - x) + self.alloy_2.ep
* x - x * (1.0 - x) * self.c_ep
214         self.f = self.alloy_1.f * (1.0 - x) + self.alloy_2.f * x
- x * (1.0 - x) * self.c_f
215         self.vbo = self.alloy_1.vbo * (1.0 - x) +
self.alloy_2.vbo * x - x * (1.0 - x) * self.c_vbo
216         self.ac = self.alloy_1.ac * (1.0 - x) + self.alloy_2.ac
* x - x * (1.0 - x) * self.c_ac
```

```

217         self.av = self.alloy_1.av * (1.0 - x) + self.alloy_2.av
        * x
218         self.b = self.alloy_1.b * (1.0 - x) + self.alloy_2.b * x
219         self.d = self.alloy_1.d * (1.0 - x) + self.alloy_2.d * x
220         self.c11 = self.alloy_1.c11 * (1.0 - x) +
        self.alloy_2.c11 * x
221         self.c12 = self.alloy_1.c12 * (1.0 - x) +
        self.alloy_2.c12 * x
222         self.c44 = self.alloy_1.c44 * (1.0 - x) +
        self.alloy_2.c44 * x

```

B.3 Utilidades

Funções diversas utilizadas para resolver o problema de autovalores e autovetore.

```

1  #!/usr/bin/env python
2  # -*- coding: utf-8 -*-
3
4  # python standard
5  import time
6
7  # third-party
8  import numpy as np
9  import pandas as pd
10 from scipy.signal import gaussian
11 from scipy.integrate import simps
12 from scipy.sparse import diags
13 from scipy.linalg import inv
14 from scipy.special import legendre, expit
15 from scipy.spatial.distance import cdist
16
17
18 def idf(v: list, i: float) -> float:
19     """
20     Índice flexível. Por exemplo, i pode ser 1.5 e o
21     resultado sera v[2]*(2.0-1.5)+v[1]*(1.5-1.0),
22     ou seja, (v[2]+v[1])/2
23
24     Parâmetros
25     -----
26     v : array_like
27         um vetor

```



```

28     i : float
29         um índice flexível
30
31     Retorno
32     -----
33     Uma interpolação simples de v para o índice flexível i
34     """
35     i_up = int(np.ceil(i))
36     i_down = int(np.floor(i))
37     if i_down < 0.0:
38         return v[0]
39     elif i_up >= len(v) - 1:
40         return v[-1]
41
42     up = i - float(i_down)
43     down = float(i_up) - i
44     return v[i_up] * up + v[i_down] * down
45
46 def dummy_comma(str_number:str)->str:
47     """
48     troca separador decimal '.' para ','...
49     é preciso ser assim em alguns casos
50
51     Parâmetros
52     -----
53     str_number : string
54         um string para troca '.' por ','
55
56     Retorno
57     -----
58     uma string
59     """
60     c2at = str_number.replace(',', '@@')
61     d2c = c2at.replace('.', ',')
62     return d2c.replace('@@', '.')
63
64 def as_si(x:float, ndp:int)->str:
65     """
66     coloca um número [x] em notação científica com ndp casas decimais
67
68     Parâmetros
69     -----

```

```

70     x : float
71         um numero real
72     ndp : int
73         o número de casas decimais
74
75     Retorno
76     -----
77     0 número x formatado em notação científica com ndp casas
78     """
79     s = '{x:0.{ndp:d}e}'.format(x=x, ndp=ndp)
80     m, e = s.split('e')
81     return dummy_comma(r'{m:s}\times 10^{{{e:d}}}'.format(m=m,
82 e=int(e)))
83
84 def derivada_muda_pct(x:list, y:list, n:int=10,
85     pct:float=0.05)->float:
86     """
87     Encontra o ponto x onde a derivada de y(x) muda mais do que
88     uma
89     certa porcentagem pela primeira vez, da esquerda para a
90     direita
91
92     Parâmetros
93     -----
94     x : array_like
95         um array com os valores em x
96     y : array_like
97         um array com os valores em y
98     n : int
99         numero do pontos para ignorar nas bordas
100     pct : float
101         a porcentagem da derivada que deve mudar
102
103     Retorno
104     -----
105     0 indice do ponto x onde dy/dx muda mais do que pct
106     """
107     der_y = np.array(y[2:]-y[:-2])/np.array(x[2:]-x[:-2])
108     for i in range(n, len(der_y)):
109         last_n = np.average(der_y[i-n:i-1])
110         if last_n == 0 and der_y[i] != 0 \

```

```

108             or last_n != 0 and np.abs(der_y[i]/last_n-1) >
    pct:
109         return i
110     return int(len(y)/3)
111
112
113 def chutes_iniciais(n:int=2, tamanho:int=1024,
    mu:float=None)->list:
114     """
115     Retorna os n primeiros polinomios de legendre
116     modulados por uma gaussiana.
117
118     Parâmetros
119     -----
120     n : int
121         o numero de vetores
122     tamanho : int
123         o tamanho dos vetores
124     mu : float
125         centro da gaussiana, entre 0 e 1
126     Retorno
127     -----
128     Um array com n arrays contendo os polinomios modulados
129     """
130     sg = np.linspace(-1, 1, tamanho)
131     g = gaussian(tamanho, std=int(tamanho/100))
132     if mu:
133         sigma = np.ptp(sg)/100
134         g = (1.0 / np.sqrt(2 * np.pi * sigma ** 2))
135         g *= np.exp(-(sg - mu) ** 2 / (2 * sigma ** 2))
136     vls = [g*legendre(i)(sg) for i in range(n)]
137     return np.array(vls, dtype=np.complex_)
138
139
140 def autovalor(z: list, V: list, psi: list, m: list) -> float:
141     """
142     Calcula um autovalor como  $E = \langle \text{Psi} | H | \text{Psi} \rangle / \langle \text{Psi} | \text{Psi} \rangle$ 
143     onde  $H = T + V$ , T eh o operador de energia cinetica
144     em uma dimensao
145
146     Parâmetros
147     -----

```

```

148     z : array_like
149         o eixo z
150     V : array_like
151         o potencial
152     psi : array_like
153         a funcao de onda psi(z)
154     m : array_like
155         a massa efetiva m*(z)
156
157     Retorno
158     -----
159     O autovalor  $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$ 
160     """
161     N = len(z)
162     dz = np.append(z[1:] - z[:-1], z[1] - z[0])
163     dz2 = dz**2
164     h_psi = np.zeros(N, dtype=np.complex_)
165     for i in range(N):
166         h_psi[i] = ((0.5/dz2[i])*(1.0/idf(m, i+0.5) +
167                                1.0/idf(m, i-0.5)) + V[i])*psi[i]
168         if i > 0:
169             h_psi[i] += -(0.5/dz2[i])*(psi[i-1]/idf(m, i-0.5))
170         if i < N-1:
171             h_psi[i] += -(0.5/dz2[i])*(psi[i+1]/idf(m, i+0.5))
172     psi_h_psi =.simps(psi.conj()*h_psi, z)
173     return (psi_h_psi /.simps(psi.conj()*psi, z)).real
174
175
176 def normaliza(z:list, psi:list)->tuple:
177     """
178     normaliza uma função de onda psi para um espaço z
179
180     Parâmetros
181     -----
182     z : array_like
183         o eixo z
184     psi : array_like
185
186     Retorno
187     -----
188     Psi / sqrt(<Psi|Psi>), sqrt(<Psi|Psi>)
189     """

```

```

190     z = np.array(z)
191     psi = np.array(psi, dtype=np.complex_)
192     psi2 = psi * psi.conj()
193     A = np.sqrt(simps(psi2, z))
194     return psi / A, A
195
196 def interacao_inversa(z: list, V: list, m: list, nmax:int=20,
197                      autovalores:list=[],
198                      remover_repetidos:bool=True)->dict:
199     """
200     Calcula os autovetores e autovalores para uma partícula
201     de massa efetiva m, submetida a um potencial V no espaço z
202     Todas as entradas e saídas devem ser em unidades atômicas
203
204     Parâmetros
205     -----
206     z : array_like
207         a malha espacial
208     V : array_like
209         o potencial em cada ponto da malha espacial
210     m : array_like
211         a massa efetiva da partícula em cada ponto da
212         malha espacial
213     nmax : int
214         o número de chutes iniciais a serem utilizados
215         entre min(V) e max(V)
216     autovalores : array_like
217         mesmo que aproximados, ajudam o algoritmo a convergir
218         com maior velocidade e precisão
219     remover_repetidos : bool
220         remove os autoestados repetidos ou considerados "ruins"
221
222     Retorno
223     -----
224     Um dicionário com as seguintes chaves:
225     {
226         "autovalores": [um array com autovalores],
227         "autovetores": [um array de arrays com autovetores],
228         "contadores": [array com # iterações por autoestado],
229         "precisoas": [array com precisão de cada autovalor],
230         "cronometros": [array com tempo para calcular cada
231         autovetor],

```

```
231         "euclides2": [array com distância euclidiana quadrada]*
232     }
233     * A distância euclidiana no caso indica a convergência do
234     autovetor com ele mesmo, sendo a soma dos quadrados das
235     diferenças ponto a ponto de um autovetor em um passo n
236     e um passo n-1
237     """
238     # converte para array de numpy para facilitar
239     z = np.array(z)
240     V = np.array(V)
241     m = np.array(m)
242     N = z.size
243
244     # precisão mínima esperada
245     precisao = 1e-9
246
247     # número máximo de chutes entre Vmin e Vmax
248     # estes serão os autovalores aproximados
249     # para utilizar de chute inicial para o método
250     # da interação inversa
251     if len(autovalores) > 0:
252         previsao = autovalores[:]
253         nmax = len(previsao)
254     else:
255         # util para calcular somente o estado fundamental
256         if nmax == 1:
257             previsao = np.array([V.min()])
258         else:
259             span = np.ptp(V) * 0.1
260             previsao = np.linspace(V.min() - span, V.max() +
span, nmax)
261
262     # aqui esperamos dz constante
263     dz = z[1]-z[0]
264     dz2 = dz ** 2
265
266     # chutes iniciais
267     autovetores = chutes_iniciais(nmax, tamanho=N)
268     autovalores = np.zeros(nmax)
269     contadores = np.zeros(nmax)
270     cronometros = np.zeros(nmax)
271     precisoes = np.zeros(nmax)
```

```

272     euclides2 = np.zeros(nmax)
273
274     for s in range(nmax):
275         last_ev = 1.0 # autovalor inicial fake
276         last_es = np.zeros(N, dtype=np.complex_) # autovetor
inicial
277         shift = previsao[s]
278
279         # Desloca o potencial do Hamiltoniano por shift
280         sub_diag = np.zeros(N-1, dtype=np.complex_)
281         main_diag = np.zeros(N, dtype=np.complex_)
282
283         # constroi as diagonais da matriz, a principal e as duas
semi
284         # principais
285         for i in range(N):
286             try:
287                 m1 = 1.0 / idf(m, i + 0.5)
288                 m2 = 1.0 / idf(m, i - 0.5)
289                 m_parte = (m1 + m2)
290                 main_diag[i] = (0.5 / dz2) * m_parte + (V[i] -
shift)
291             except:
292                 main_diag[i] = 0.0
293             if i < N-1:
294                 sub_diag[i] = -(0.5/dz2)*(1.0/idf(m, i+0.5))
295         diagonals = [main_diag, sub_diag, sub_diag]
296         A = diags(diagonals, [0, -1, 1]).toarray()
297         invA = inv(A)
298         V_shifted = V-shift
299
300         while True:
301             start_time = time.time()
302             autovetores[s] = invA.dot(autovetores[s])
303             contadores[s] += 1
304             # normaliza
305             autovetores[s], _ = normaliza(z, autovetores[s])
306             cronometros[s] += time.time() - start_time
307             autovalores[s] = autovalor(z, V_shifted,
308                                     autovetores[s], m) +
shift
309             # confere precisao

```

```

310         precisoes[s] = np.abs(1-autovalores[s]/last_ev)
311         last_ev = autovalores[s]
312         if precisoes[s] < precisao:
313             # calcula convergência
314             XA = [np.abs(autovetores[s])**2]
315             XB = [np.abs(last_es)**2]
316             euclides2[s] = cdist(XA, XB, 'sqeuclidean')[0][0]
317             break
318         last_es = np.copy(autovetores[s])
319
320
321     if remover_repetidos:
322         # alguns estados podem estar repetidos ou estarem fora da
323         # região de interesse, por isso vamos removê-los
324         sort_index = autovalores.argsort()
325         autovalores = autovalores[sort_index]
326         autovetores = autovetores[sort_index]
327
328         iz_left = derivada_muda_pct(z, V)
329         iz_right = len(V)-derivada_muda_pct(z, V[::-1])
330         golden_ones = [0]
331
332         for i in range(autovalores.size):
333             # remove estados repetidos e nao confinados
334             if i == 0 \
335                 or np.abs(autovalores[i]/autovalores[i-1]-1) <
0.1 \
336                 or autovalores[i] > np.max(V):
337                 continue
338             # remove os estados nao confinados lateralmente
339             state = autovetores[i].copy()
340             state_l = state[:iz_left]
341             state_m = state[iz_left:iz_right]
342             state_r = state[iz_right:]
343             int_left = simps(state_l * state_l.conj(), \
344                             z[:iz_left]).real
345             int_mid = simps(state_m*state_m.conj(),
346                             z[iz_left:iz_right]).real
347             int_right = simps(state_r * state_r.conj(), \
348                               z[iz_right:]).real
349             if int_left+int_right > int_mid:
350                 continue

```



```
351
352         golden_ones.append(i)
353     else:
354         golden_ones = [i for i in range(len(autovalores))]
355
356     return {
357         "autovalores": autovalores[golden_ones],
358         "autovetores": autovetores[golden_ones],
359         "contadores": contadores[golden_ones],
360         "precisoos": precisoos[golden_ones],
361         "cronometros": cronometros[golden_ones],
362         "euclides2": euclides2[golden_ones]
363     }
```

B.4 Onda Plana

Bibliotecas relacionadas a evolução temporal de onda plana, numericamente e analiticamente.

```
1  #!/usr/bin/env python
2  # -*- coding: utf-8 -*-
3
4  # python standard
5  import time
6  # third-party
7  import numpy as np
8  import pandas as pd
9  import scipy.constants as cte
10 from scipy.integrate import simps
11 from scipy.sparse import diags
12 from scipy.linalg import inv
13 from scipy.fftpack import fft, ifft, fftfreq
14 from scipy.stats import norm, skewnorm
15 from scipy.spatial.distance import cdist
16 from sklearn.preprocessing import StandardScaler
17
18 # ## Constantes físicas
19 # grandezas de interesse em unidades atómicas
20 au_l = cte.value('atomic unit of length')
21 au_t = cte.value('atomic unit of time')
22 au_e = cte.value('atomic unit of energy')
23 # outras relacoes de interesse
```

```
24 ev = cte.value('electron volt')
25 au2ang = au_l / 1e-10
26 au2ev = au_e / ev
27
28 def evolucao_analitica(zi=-20.0, zf=20, E=150.0, deltaz=5.0,
29                        L=100.0, N=1024,
30                        tempo=2.1739442773545673e-14,
31                        simples=True):
32     """
33     Evolui uma onda com energia [E] e desvio padrão
34     [deltaz] da posição inicial [zi] até a posição final
35     [zf]. A evolução ocorre em um espaço unidimensional de
36     tamanho [L] partido em [N] pontos. Esta evolução é
37     pseudo-analítica, pois assume que a integração numérica
38     pode ser realizada com grande precisão.
39
40     Parâmetros
41     -----
42     zi : float
43         Posição inicial em Angstrom
44     zf : float
45         Posição final em Angstrom
46     E : float
47         Energia da onda em eV
48     deltaz : float
49         Desvio padrão em Angstrom
50     L : float
51         Comprimento do sistema em Angstrom
52     N : int
53         Número de pontos em que [L] será partido
54     tempo : float
55         O tempo para evolução em segundos
56     simples : bool
57         Se True, evolui pelo tempo t, se False, dá
58         preferência para atingir zf
59
60     Retorna
61     -----
62     resumo : dict
63         Um dicionário com as seguintes chaves:
64         - [z_si] malha de pontos em z (SI)
65         - [z_au] malha de pontos em z (AU)
```

```

66         - [z_ang] malha de pontos em z em Angstrom
67         - [wave_initial_au] pacote de onda inicial (AU)
68         - [wave_final_au] pacote de onda final (AU)
69         - [a_initial] norma inicial <psi|psi>
70         - [a_final] norma final <psi|psi>
71         - [conservation] 100 * [a_final] / [a_initial]
72         - [stdev] desvio padrao final em Angstrom
73         - [skewness] obliquidade final
74         - [tempo] o tempo físico para a onda ir de [zi]
75           até [zf]
76         - [zf_real] a posição final real
77         - também retorna os parâmetros, para facilitar
78           salvar em um .csv
79     """
80     result = locals().copy()
81     # mudando para AU
82     L_au = L / au2ang
83     E_au = E / au2ev
84     deltaz_au = deltaz / au2ang
85     zi_au = zi / au2ang
86     zf_au = zf / au2ang
87     k0_au = np.sqrt(2 * E_au)
88     # malha direta e recíproca
89     z_au = np.linspace(-L_au/2.0, L_au/2.0, N)
90     dz_au = np.abs(z_au[1] - z_au[0])
91     k_au = fftfreq(N, d=dz_au)
92     # tempos
93     tempo_aux = tempo / 1e4
94     # valores iniciais
95     zm_au = zi_au
96     zm_au_aux = zi_au
97     # pacote de onda inicial
98     PN = 1 / (2 * np.pi * deltaz_au ** 2) ** (1 / 4)
99     psi = PN * np.exp(1j * k0_au * z_au - \
100                    (z_au - zi_au) ** 2 / \
101                    (4 * deltaz_au ** 2))
102     psi_initial = np.copy(psi) # salva uma copia
103     # valores iniciais
104     A = A0 = np.sqrt(simps(np.abs(psi) ** 2, z_au))
105     zm_au = zi_au
106     stdev_au = deltaz_au
107     skewness = 0.0

```

```

108
109     while np.abs(zm_au - zf_au) >= 0.00001:
110         # novo tempo
111         t_au = (tempo) / au_t
112         # pacote de onda inicial
113         psi = np.copy(psi_initial)
114         #####
115         # núcleo da solução pseudo-analítica
116         psi_k = fft(psi)
117         omega_k = k_au**2 / 2
118         psi = ifft(psi_k * np.exp(-1j * omega_k * t_au))
119         #####
120         # main indicadores principais
121         A2 =.simps(np.abs(psi)**2, z_au).real
122         A = np.sqrt(A2) # norma
123         psic = np.conjugate(psi)
124         zm_au = (simps(psic * z_au * psi, z_au)).real / A2
125         # ajuste do passo de tempo
126         if np.abs(zm_au - zf_au) >= 0.00001 and not simples:
127             if zm_au_aux < zf_au < zm_au \
128                 or zm_au < zf_au < zm_au_aux:
129                 aux = (tempo_aux-tempo) / 2
130             elif zf_au < zm_au and zf_au < zm_au_aux:
131                 aux = - abs(tempo_aux-tempo)
132             elif zf_au > zm_au and zf_au > zm_au_aux:
133                 aux = abs(tempo_aux-tempo)
134             tempo_aux = tempo
135             tempo += aux
136             zm_au_aux = zm_au
137             continue
138         # indicadores secundários
139         zm2 =.simps(psic * z_au ** 2 * psi, z_au).real / A2
140         zm3 =.simps(psic * z_au ** 3 * psi, z_au).real / A2
141         stdev_au = np.sqrt(np.abs(zm2-zm_au**2))
142         skewness = (zm3 - 3 * zm_au * stdev_au ** 2 - \
143                     zm_au ** 3) / stdev_au**3
144         if simples:
145             break
146     result.update({
147         'z_si': z_au * au2ang * 1e-10,
148         'z_au': z_au,
149         'z_ang': z_au * au2ang,

```

```

150         'wave_initial': psi_initial,
151         'wave_final': psi,
152         'a_initial': A0,
153         'a_final': A,
154         'conservation': 100 * A / A0,
155         'stdev': stdev_au * au2ang,
156         'skewness': skewness,
157         'tempo': tempo,
158         'zf_real': zm_au * au2ang
159     })
160     return result
161
162
163 def evolucao_numerica(zi=-20.0, zf=20, E=150.0, deltaz=5.0,
164                       L=100.0, N=1024, dt=1e-20, method='pe',
165                       tempo=2.1739442773545673e-14,
166                       simples=False):
167     """
168     Evolui uma onda com energia [E] e desvio padrão [deltaz]
169     da posição inicial [zi] até a posição final [zf]. A
170     evolução ocorre em um espaço unidimensional de tamanho
171     [L] partido em [N] pontos. O método a ser utilizado
172     deve ser escolhido entre Pseudo-Espectral,
173     Crank-Nicolson e Runge-Kutta
174
175     Parâmetros
176     -----
177     zi : float
178         Posição inicial em Angstrom
179     zf : float
180         Posição final em Angstrom
181     E : float
182         Energia da onda em eV
183     deltaz : float
184         Desvio padrão em Angstrom
185     L : float
186         Comprimento do sistema em Angstrom
187     N : integer
188         Número de pontos em que [L] será partido
189     dt : float
190         O passo de tempo em segundos
191     method : string

```

```

192     são aceitos:
193     - 'pe' : Pseudo-Espectral
194     - 'cn' : Crank-Nicolson
195     - 'rk' : Runge-Kutta
196     tempo : float
197         0 tempo para evolução em segundos
198     simples : bool
199         Se True, evolui pelo tempo t, se False, dá
200         preferência para atingir zf
201
202     Retorna
203     -----
204     resumo : dict
205         Um dicionário com as seguintes chaves:
206         - [z_si] malha de pontos em z (SI)
207         - [z_au] malha de pontos em z (AU)
208         - [z_ang] malha de pontos em z em Angstrom
209         - [wave_initial_au] pacote de onda inicial (AU)
210         - [wave_final_au] pacote de onda final (AU)
211         - [a_initial] norma inicial <psi|psi>
212         - [a_final] norma final <psi|psi>
213         - [conservation]  $100 * [a\_final] / [a\_initial]$ 
214         - [stdev] desvio padrao final em Angstrom
215         - [skewness] obliquidade final
216         - [zf_real] a posição final real
217         - [program_time] o tempo de processamento
218         - [iterations] o número de iterações de tempo [dt]
219         - [tempo] é o tempo do sistema em segundos
220         - também retorna os parâmetros, para facilitar
221         salvar em um .csv
222     """
223     result = locals().copy()
224     # mudando para AU
225     L_au = L / au2ang
226     dt_au = dt / au_t
227     E_au = E / au2ev
228     deltaz_au = deltaz / au2ang
229     zi_au = zi / au2ang
230     zf_au = zf / au2ang
231     k0_au = np.sqrt(2 * E_au)
232     # malha direta e recíproca
233     z_au = np.linspace(-L_au/2.0, L_au/2.0, N)

```

```

234     dz_au = np.abs(z_au[1] - z_au[0])
235     k_au = fftfreq(N, d=dz_au)
236     # começa a contar o tempo do programa
237     time_inicial = time.time()
238     # runge-kutta 4th order
239     if method == 'rk':
240         alpha = 1j / (2 * dz_au ** 2)
241         beta = - 1j / (dz_au ** 2)
242         diagonal_1 = [beta] * N
243         diagonal_2 = [alpha] * (N - 1)
244         diagonals = [diagonal_1, diagonal_2, diagonal_2]
245         D = diags(diagonals, [0, -1, 1]).toarray()
246         def evolution(p):
247             k1 = D.dot(p)
248             k2 = D.dot(p + dt_au * k1 / 2)
249             k3 = D.dot(p + dt_au * k2 / 2)
250             k4 = D.dot(p + dt_au * k3)
251             return p + dt_au * (k1 + 2 * k2 + 2 * k3 + k4) / 6
252         def evolution_operator(p): return evolution(p)
253     # crank-nicolson
254     if method == 'cn':
255         alpha = - dt_au * (1j / (2 * dz_au ** 2))/2.0
256         beta = 1.0 - dt_au * (- 1j / (dz_au ** 2))/2.0
257         gamma = 1.0 + dt_au * (- 1j / (dz_au ** 2))/2.0
258         diagonal_1 = [beta] * N
259         diagonal_2 = [alpha] * (N - 1)
260         diagonals = [diagonal_1, diagonal_2, diagonal_2]
261         invB = inv(diags(diagonals, [0, -1, 1]).toarray())
262         diagonal_3 = [gamma] * N
263         diagonal_4 = [-alpha] * (N - 1)
264         diagonals_2 = [diagonal_3, diagonal_4, diagonal_4]
265         C = diags(diagonals_2, [0, -1, 1]).toarray()
266         D = invB.dot(C)
267         def evolution_operator(p): return D.dot(p)
268     # split step
269     if method == 'pe':
270         exp_v2 = np.ones(N, dtype=np.complex_)
271         exp_t = np.exp(- 0.5j * (2 * np.pi * k_au) ** 2 * dt_au)
272         def evolution_operator(p): return exp_v2 * \
273             ifft(exp_t * fft(exp_v2 * p))
274     # pacote de onda inicial
275     PN = 1 / (2 * np.pi * deltaz_au ** 2) ** (1 / 4)

```

```

276     psi = PN * np.exp(1j * k0_au * z_au - \
277                       (z_au - zi_au) ** 2 / \
278                       (4 * deltaz_au ** 2))
279     psi_initial = np.copy(psi) # salva uma cópia
280     # norma inicial <psi|psi>
281     A = A0 = np.sqrt(simps(np.abs(psi) ** 2, z_au))
282     # valores iniciais
283     zm_au = zi_au
284     stdev_au = deltaz_au
285     skewness = 0.0
286     iterations = 0
287     total_time = time.time() - time_inicial
288     tempo_sistema_au = 0.0
289     tempo_au = tempo / au_t
290     while zm_au < zf_au:
291         psi = evolution_operator(psi)
292         tempo_sistema_au += dt_au
293         iterations += 1
294         # se a onda se mover para o lado oposto, já identifica
logo
295         # no início e inverte o sentido
296         if zm_au < zi_au:
297             k0_au *= -1.0
298             psi = PN * np.exp(1j * k0_au * z_au - \
299                               (z_au - zi_au) ** 2 / \
300                               (4 * deltaz ** 2))
301             zm_au = zi_au
302             tempo_sistema_au = 0.0
303             iterations = 0
304             continue
305         # indicadores principais
306         A2 = simps(np.abs(psi) ** 2, z_au).real
307         A = np.sqrt(A2)
308         psic = np.conjugate(psi)
309         # <psi|z|psi>
310         zm_au = (simps(psic * z_au * psi, z_au)).real / A2
311         # para de medir o tempo (pode ser o fim)
312         total_time = time.time() - time_inicial
313         # se <z> >= zf ou o tempo ultrapassou 300 segundos
314         if zm_au >= zf_au or total_time > 300 \
315            or (simples and tempo_sistema_au >= tempo_au):
316             # indicadores secundários

```



```

317         zm2 = simps(psic * z_au ** 2 * psi, z_au).real / A2
318         zm3 = simps(psic * z_au ** 3 * psi, z_au).real / A2
319         stdev_au = np.sqrt(np.abs(zm2 - zm_au ** 2))
320         skewness = (zm3 - 3 * zm_au * stdev_au ** 2 - \
321                     zm_au ** 3) / stdev_au ** 3
322         if total_time > 300 or simples:
323             break
324     result.update({
325         'zi': zi,
326         'zf': zf,
327         'E': E,
328         'deltaz': deltaz,
329         'L': L,
330         'N': N,
331         'dt': dt,
332         'method': method,
333         'z_si': z_au * au2ang * 1e-10,
334         'z_au': z_au,
335         'z_ang': z_au * au2ang,
336         'wave_initial': psi_initial,
337         'wave_final': psi,
338         'a_initial': A0,
339         'a_final': A,
340         'conservation': 100 * A / A0,
341         'stdev': stdev_au * au2ang,
342         'skewness': skewness,
343         'zf_real': zm_au * au2ang,
344         'program_time': total_time,
345         'iterations': iterations,
346         'tempo': tempo_sistema_au * au_t
347     })
348     return result

```

B.5 Oscilador Harmônico Quântico

Funções para resolver o problema do oscilador harmônico quântico, analiticamente e numericamente.

```

1  #!/usr/bin/env python
2  # -*- coding: utf-8 -*-
3
4  # python standard

```

```

5  import time
6
7  # third-party
8  import numpy as np
9  import pandas as pd
10 import scipy.constants as cte
11 from scipy.integrate import simps
12 from scipy.sparse import diags
13 from scipy.linalg import inv
14 from scipy.fftpack import fft, ifft, fftfreq
15 from scipy.signal import gaussian
16 from scipy.special import factorial, hermite, legendre
17 from scipy.spatial.distance import cdist
18 from sklearn.preprocessing import StandardScaler
19
20 # locals
21 from core.utilidades import chutes_iniciais, autovalor
22
23 # ## Constantes físicas
24 # grandezas de interesse em unidades atômicas
25 au_l = cte.value('atomic unit of length')
26 au_t = cte.value('atomic unit of time')
27 au_e = cte.value('atomic unit of energy')
28 # outras relações de interesse
29 ev = cte.value('electron volt')
30 c = cte.value('speed of light in vacuum')
31 hbar_si = cte.value('Planck constant over 2 pi')
32 me = cte.value('electron mass')
33 au2ang = au_l / 1e-10
34 au2ev = au_e / ev
35
36 #####
37 # ## Potencial
38 def omega(wave_length:float)->tuple:
39     """
40     Para um dado comprimento de onda [wave_length] em
41     metros, retorna a frequência angular em rad/sec
42
43     Parâmetros
44     -----
45     wave_length : float
46         o comprimento de onda em metros

```

```

47
48     Retorna
49     -----
50     ang_freq : tuple
51         frequência angular (ang_freq_si, ang_freq_au)
52     """
53     f = c / wave_length # Hz
54     w = 2.0 * np.pi * f
55     return w, w * au_t
56
57 def potencial_au(wave_length:float, L:float, N:int)->tuple:
58     """
59     Para um [wave_length] (contido em um espaço de tamanho
60     [L] e representado por [N] pontos), esta função retorna
61     o potencial do oscilador harmônico quântico associado.
62     A origem é posicionada no meio do potencial [-L/2,+L/2].
63
64     Parâmetros
65     -----
66     wave_length : float
67         o comprimento de onda em metros
68     L : float
69         o tamanho do sistema em Angstrom
70     N : int
71         o número de pontos no espaço
72
73     Retorna
74     -----
75     potencial : tuple
76         (z_si, z_au, v_ev, v_si, v_au) onde:
77         - [z_si] é a malha espacial (SI)
78         - [z_au] é a malha espacial (AU)
79         - [v_si] é o potencial (SI)
80         - [v_ev] é o potencial (eV)
81         - [v_au] é o potencial (AU)
82     """
83     w, _ = omega(wave_length)
84     z_si = np.linspace(-(L/2) * 1e-10, (L/2) * 1e-10, N)
85     z_au = np.linspace(-L/au2ang/2.0, L/au2ang/2.0, N)
86     v_si = 0.5 * me * z_si**2 * w**2 # potential in Joules
87     v_ev = v_si / ev # Joules to eV
88     v_au = v_ev / au2ev # eV to au

```

```

89     return z_si, z_au, v_ev, v_si, v_au
90
91 # # Solução analítica
92 def solucao_analitica(L:float=100.0, N:int=2048,
93                      wave_length:float=8.1e-6,
94                      nmax:int=6)->dict:
95     """
96     Esta função calcula analiticamente os primeiros [nmax]
97     autovalores e autofunções para um oscilador harmônico
98     quântico com frequência angular correspondente a um
99     comprimento de onda [wave_length].
100
101     Parâmetros
102     -----
103     L : float
104         tamanho do sistema em Angstrom
105     N : int
106         numero de pontos
107     wave_length : float
108         comprimento de onda em metros
109     nmax : int
110         numero de autoestados e autofunções a serem
111         calculados
112
113     Retorna
114     -----
115     result : dictionary
116         Um dicionário com as seguintes chaves:
117         - 'z_si' malha espacial (SI)
118         - 'z_au' malha espacial (AU)
119         - 'v_au' potencial (AU)
120         - 'v_ev' potencial (eV)
121         - 'v_si' potencial (SI)
122         - 'eigenvalues_si' autovalores (Joules)
123         - 'eigenvalues_ev' autovalores (eV)
124         - 'eigenvalues_au' autovalores (AU)
125         - 'eigenstates_au' autofunções (AU)
126         - 'eigenstates_2_au' autofunções na forma
127           |psi|^2 (AU)
128         - 'eigenstates_si' autofunções (SI)
129         - 'eigenstates_2_si' autofunções na forma
130           |psi|^2 (SI)

```

```

130     """
131     # malha espacial
132     z_si, z_au, v_ev, v_si, v_au = \
133         potencial_au(wave_length, L, N)
134     w, w_au = omega(wave_length)
135
136     # nmax autovalores
137     eigenvalues_si = [hbar_si * w * (n+1/2) for n in range(nmax)]
138     eigenvalues_si = np.array(eigenvalues_si)
139     eigenvalues_ev = eigenvalues_si / ev
140
141     # nmax autoestados
142     eigenstates_si = []
143     eigenstates_au = []
144     mw_oh_au = w_au # m * w / hbar em AU
145     mw_oh_si = me * w / hbar_si # m * w / hbar em unidades do si
146     for n in range(nmax):
147         an_au = np.sqrt(1.0/(2.0**n * factorial(n))) * \
148             (mw_oh_au/np.pi)**(1.0/4.0)
149         psin_au = an_au*np.exp(-mw_oh_au*z_au**2/2.0) * \
150             hermite(n)(np.sqrt(mw_oh_au)*z_au)
151         eigenstates_au.append(psin_au)
152
153         an_si = np.sqrt(1.0/(2.0**n * factorial(n))) * \
154             (mw_oh_si/np.pi)**(1.0/4.0)
155         psin_si = an_si*np.exp(-mw_oh_si*z_si**2/2.0) * \
156             hermite(n)(np.sqrt(mw_oh_si)*z_si)
157         eigenstates_si.append(psin_si)
158
159     return {
160         'z_si': z_si,
161         'z_au': z_au,
162         'v_au': v_au,
163         'v_ev': v_ev,
164         'v_si': v_si,
165         'eigenvalues_si': eigenvalues_si,
166         'eigenvalues_ev': eigenvalues_ev,
167         'eigenvalues_au': eigenvalues_ev / au2ev,
168         'eigenstates_au': eigenstates_au,
169         'eigenstates_2_au': np.abs(eigenstates_au)**2,
170         'eigenstates_si': eigenstates_si,
171         'eigenstates_2_si': np.abs(eigenstates_si)**2,

```

```

172     }
173
174 # # Solução numérica
175 def solucao_numerica(L:float=100.0, N:int=1024, dt:float=1e-18,
176                     wave_length:float=8.1e-6, nmax:int=6,
177                     precision:float=1e-2, iterations:int=None,
178                     max_time:float=None,
179     eigenstates_au:list=None,
180                     method:str='pe', salvar=False)->dict:
181     """
182     Esta função calcula numericamente os primeiros [nmax]
183     autovalores e autofunções para um oscilador harmônico
184     quântico com frequência angular correspondente a um
185     comprimento de onda [wave_length].
186
187     Parameters
188     -----
189     L : float
190         tamanho do sistema em Angstrom
191     N : int
192         numero de pontos
193     wave_length : float
194         comprimento de onda em metros
195     nmax : int
196         numero de autoestados e autofunções a serem
197         calculados
198     dt : float
199         o passo de tempo em segundos
200     precision : float
201         a convergência mínima no autovalor
202     iterations : int
203         o número máximo de iterações
204     max_time : float
205         o tempo máximo de processamento
206     eigenstates_au : array_like
207         um array com os chutes iniciais
208     method : string
209         o método pode ser:
210             - 'pe' para Pseudo-Espectral
211             - 'ii' para Interação Inversa
212     salvar : bool
213         fazer um registro dos autovetores ao longo da evolucao

```

```

213
214     Returns
215     -----
216     result : dictionary
217         Um dicionário com as seguintes chaves:
218         - 'z_si' malha espacial (SI)
219         - 'z_au' malha espacial (AU)
220         - 'v_au' potencial (AU)
221         - 'v_ev' potencial (eV)
222         - 'v_si' potencial (SI)
223         - 'eigenvalues_si' autovalores (Joules)
224         - 'eigenvalues_ev' autovalores (eV)
225         - 'eigenvalues_au' autovalores (AU)
226         - 'eigenstates_au' autofunções (AU)
227         - 'eigenstates_2_au' autofunções na forma
228            $|\psi|^2$  (AU)
229         - 'eigenstates_si' autofunções (SI)
230         - 'eigenstates_2_si' autofunções na forma
231            $|\psi|^2$  (SI)
232         - 'iterations' um array com o número de iterações
233           por autovalor
234         - 'timers' um array com o tempo de processamento por
235           autovalor
236         - 'precisions' um array com a precisão por autovalor
237         - 'chebyshev' distância de chebyshev por autofunção
238         - 'seuclidean' distância euclidiana por autofunção
239         - 'sqeuclidean' distância quadrada euclidiana por
240           autofunção
241     """
242     # soluções analíticas
243     analytical = solucao_analitica(L=L, N=N,
244                                   wave_length=wave_length,
245                                   nmax=nmax)
246     eigenvalues_ev_ana = analytical['eigenvalues_ev']
247     eigenstates_au_ana = analytical['eigenstates_au']
248     # grid values
249     z_si, z_au, v_ev, v_si, v_au = \
250         potencial_au(wave_length, L, N)
251     dt_au = -1j * dt / au_t
252     precision /= 100 # it is a percentage
253     forecast = eigenvalues_ev_ana.copy() / au2ev
254     dz2 = (z_au[1]-z_au[0])**2

```

```

255     # split step
256     meff = np.ones(N)
257     dz_au = np.abs(z_au[1] - z_au[0])
258     k_au = fftfreq(N, d=dz_au)
259     exp_v2 = np.exp(- 0.5j * v_au * dt_au)
260     exp_t = np.exp(- 0.5j * (2 * np.pi * k_au) ** 2 * dt_au)
261     evolution_operator = lambda p:
exp_v2*ifft(exp_t*fft(exp_v2*p))
262     # chutes iniciais
263     if not eigenstates_au:
264         eigenstates_au = chutes_iniciais(n=nmax, tamanho=N)
265         eigenvalues_ev = np.zeros(nmax)
266         counters = np.zeros(nmax)
267         timers = np.zeros(nmax)
268         precisions = np.zeros(nmax)
269         vectors_chebyshev = np.zeros(nmax)
270         vectors_squeclidean = np.zeros(nmax)
271         vectors_seuclidean = np.zeros(nmax)
272     # matrix diagonals
273     sub_diag = -(0.5 / dz2) * np.ones(N-1, dtype=np.complex_)
274     main_diag = np.zeros(N, dtype=np.complex_)
275     def get_invA(v_shift=0.0):
276         "aplica um deslocamento no potencial, o mesmo que
H'=H-shift "
277         main_diag = (v_au-v_shift+1.0/dz2)
278         diagonals = [main_diag, sub_diag, sub_diag]
279         return inv(diags(diagonals, [0, -1, 1]).toarray())
280
281     registro = []
282     if method == 'pe':
283         for s in range(nmax):
284             salvando = 1
285             while True:
286                 start_time = time.time()
287                 eigenstates_au[s] = \
288                     evolution_operator(eigenstates_au[s])
289                 counters[s] += 1
290                 # gram-shimdt
291                 for m in range(s):
292                     proj = sims(eigenstates_au[s] * \
293                                 np.conjugate(eigenstates_au[m]), z_au)
294                     eigenstates_au[s] -= proj * eigenstates_au[m]

```



```

295         # normalize
296         A = np.sqrt(simps(np.abs(eigenstates_au[s])**2,
z_au))
297         eigenstates_au[s] /= A
298         timers[s] += time.time() - start_time
299
300         if salvar and (counters[s] >= salvando \
301             or (iterations and counters[s] >=
iterations)):
302             psi2 = (np.abs(eigenstates_au[s])**2).real
303             av = autovalor(z_au, v_au,
304                 eigenstates_au[s],
305                 meff)
306             registro += [{
307                 "nivel": s,
308                 "iteracoes": min(salvando, iterations),
309                 "autovalor": av,
310                 "z": z,
311                 "autovetor": p.real,
312                 "autovetor2": p2
313             } for z, p, p2 in zip(z_au,
eigenstates_au[s], psi2)]
314             salvando *= 2
315
316             if (iterations and counters[s] >= iterations) \
317                 or (max_time and timers[s] >= max_time) \
318                 or counters[s] % 1000 == 0:
319                 ev = autovalor(z_au, v_au,
eigenstates_au[s], meff)
320                 eigenvalues_ev[s] = ev * au2ev # eV
321                 precisions[s] = np.abs(1-eigenvalues_ev[s] /
\
322                                     eigenvalues_ev_ana[s])
323                 if salvar:
324                     filename =
'saidas/oscilador_harmonico_{}.pkl'
325                     filename = filename.format(iterations)
326
327                 pd.DataFrame(registro).to_pickle(filename)
328                 if (iterations and counters[s] >=
iterations) \
329                     or (max_time and timers[s] >= max_time) \

```

```

329         or (not iterations and not max_time \
330             and precisions[s] < precision):
331             XA = [eigenstates_au[s]]
332             XB = [eigenstates_au_ana[s]]
333             vectors_chebyshev[s] = cdist(XA, XB,
334                                           'chebyshev')[0][0]
335             vectors_seuclidean[s] = cdist(XA, XB,
336                                           'seuclidean')[0][0]
337             vectors_sseuclidean[s] = cdist(XA, XB,
338                                           'sseuclidean')[0][0]
339             break
340     elif method == 'ii':
341         for s in range(nmax):
342             last_ev = 1.0
343             last_es = np.zeros(N, dtype=np.complex_)
344             shift    = forecast[s]
345             invA      = get_invA(shift)
346             V_shifted = v_au - shift
347             while True:
348                 start_time = time.time()
349                 eigenstates_au[s] = invA.dot(eigenstates_au[s])
350                 counters[s] += 1
351                 # normalize
352                 A = np.sqrt(simps(eigenstates_au[s] * \
353                                 eigenstates_au[s].conj(),
354                                 z_au))
355                 eigenstates_au[s] /= A
356                 timers[s] += time.time() - start_time
357                 if (iterations and counters[s] >= iterations) \
358                     or (max_time and timers[s] >= max_time) \
359                     or counters[s] % 100 == 0:
360                     eigenvalues_ev[s] = ev * au2ev # eV
361             # second derivative
362             # derivative2 = (eigenstates_au[s][: -2] - 2
363             #                * \
364             #                eigenstates_au[s][1: -1] + \
365             #                eigenstates_au[s][2:])) /
366             dz_au**2
367             psi = eigenstates_au[s][1: -1]
368             # <Psi|H|Psi>

```

```

367 #             p_h_p = simps(psi.conj() * (-0.5 *
368 #             derivative2 + \
369 #             V_shifted[1:-1] * psi),
370 #             z_au[1:-1])
371 #             # divide por <Psi|Psi>
372 #             p_h_p /= A**2
373 #             eigenvalues_ev[s] = (p_h_p.real + shift) *
374 #             au2ev # eV
375
376 # descobre se é repetido
377 eigenvalues = np.array([ev for ev in \
378 #             eigenvalues_ev \
379 #             if ev != 0.0])
380
381 eigenvalues =
382 eigenvalues[eigenvalues.argsort()]
383 golden_ones = [0]
384 for i in range(eigenvalues.size):
385     # drop repeated and unbounded states
386     pres =
387     np.abs(eigenvalues[i]/eigenvalues[i-1]-1)
388     if i == 0 or pres < 0.1 \
389     or eigenvalues[i] > np.max(v_ev):
390         continue
391     golden_ones.append(i)
392 if len(golden_ones) < len(eigenvalues):
393     forecast_diff = forecast[-1] -
394     forecast[-2]
395
396     forecast_max = max(forecast)
397     forecast.pop(s)
398     forecast.append(forecast_max +
399     forecast_diff)
400
401     s -= 1
402     break
403 precisions[s] = np.abs(1-eigenvalues_ev[s] /
404 \
405 #             eigenvalues_ev_ana[s])
406 if (iterations and counters[s] >=
407 iterations) \
408     or (max_time and timers[s] >= max_time) \
409     or (not iterations and not max_time \
410         and precisions[s] < precision):
411     XA = [eigenstates_au[s]]

```

```

400         XB = [eigenstates_au_ana[s]]
401         vectors_chebyshev[s] = cdist(XA, XB,
402                                     'chebyshev')[0][0]
403         vectors_seuclidean[s] = cdist(XA, XB,
404                                     'seuclidean')[0][0]
405         vectors_sseuclidean[s] = cdist(XA, XB,
406                                     'sseuclidean')[0][0]
407         break
408
409     # salva evolucao
410     #     if salvar:
411     #         registro = pd.DataFrame(registro)
412     #
413     registro.to_pickle('saidas/oscilado_harmonico_{}.pkl'.format(iterations))
414     # gera autoestados no SI
415     eigenstates_si = np.array([np.ones(N, dtype=np.complex_) \
416                               for i in
417                               range(nmax)], dtype=np.complex_)
418     for i, state in enumerate(eigenstates_au):
419         A_si = np.sqrt(simps(np.abs(state)**2, z_si))
420         eigenstates_si[i] = state / A_si
421     return {
422         'z_si': z_si,
423         'z_au': z_au,
424         'v_au': v_au,
425         'v_ev': v_ev,
426         'v_si': v_si,
427         'eigenvalues_si': eigenvalues_ev * ev,
428         'eigenvalues_ev': eigenvalues_ev,
429         'eigenvalues_au': eigenvalues_ev / au2ev,
430         'eigenstates_au': eigenstates_au,
431         'eigenstates_2_au': np.abs(eigenstates_au)**2,
432         'eigenstates_si': eigenstates_si,
433         'eigenstates_2_si': np.abs(eigenstates_si)**2,
434         'iterations': counters,
435         'timers': timers,
436         'precisions': precisions,
437         'chebyshev': vectors_chebyshev,
438         'seuclidean': vectors_seuclidean,
439         'sseuclidean': vectors_sseuclidean
440     }

```

B.6 Poço Quântico

Classe utilizada para simular um poço quântico.

```

1  #!/usr/bin/env python
2  # -*- coding: utf-8 -*-
3
4  # python standard
5  import time
6
7  # third-party
8  import pandas as pd
9  import numpy as np
10 import scipy.constants as cte
11 from scipy.integrate import simps
12 from scipy.fftpack import fft, ifft, fftfreq
13 from scipy.signal import gaussian
14 from scipy.special import legendre
15 from scipy.optimize import newton
16
17 class PocoQuantico(object):
18     """Simula um poço quântico"""
19
20
21     def __init__(self, well_length=100.0, well_height=1.0,
22                 N=2048,
23                 dt=1e-19, surround=1):
24
25         """Construtor
26
27         Parametros
28         -----
29         well_length : float
30             a largura do poço em angstrom
31         well_height: float
32             a altura do poço em eV
33         N : int
34             o número de pontos para a malha espacial
35         dt : float
36             o passo de tempo em segundos
37         surround : int
38             quantas vezes a largura do poço é utilizada para
39             formar as
40             barreiras. Por exemplo, para um poço de largura

```

```

38         100.0 Angstrom, surround=1 significa que será
adicionado ao
39         sistema mais 100.0 Angstrom de cada lado,
constituindo um
40         sistema de largura total 300.0 Angstrom. Para o
mesmo poço,
41         surround=2, seria adicionado ao sistema 200.0
Angstrom de
42         cada lado, totalizando um sistema de 500.0 Angstrom
43         """
44
45         # unidades atômicas
46         self.au_l = cte.value('atomic unit of length')
47         self.au_t = cte.value('atomic unit of time')
48         self.au_e = cte.value('atomic unit of energy')
49
50         # outras constantes de interesse
51         self.ev = cte.value('electron volt')
52         self.au2ang = self.au_l / 1e-10
53         self.au2ev = self.au_e / self.ev
54
55         # massa efetiva constante
56         self.m_eff = 1.0
57
58         # cria um dispositivo
59         self.set_device(well_length, well_height, N, dt,
surround)
60
61         def set_device(self, well_length=100.0, well_height=1.0,
N=2048,
62             dt=(1e-19), surround=1):
63             """Ajusta as propriedades do dispositivo mesmo depois de
criado
64
65             Parametros
66             -----
67             well_length : float
68                 a largura do poço em angstrom
69             well_height: float
70                 a altura do poço em eV
71             N : int
72                 o número de pontos para a malha espacial

```

```

73         dt : float
74             o passo de tempo em segundos
75         surround : int
76             quantas vezes a largura do poço é utilizada para
77 formar as
78         barreiras. Por exemplo, para um poço de largura
79         100.0 Angstrom, surround=1 significa que será
80 adicionado ao
81         sistema mais 100.0 Angstrom de cada lado,
82 constituindo um
83         sistema de largura total 300.0 Angstrom. Para o
84 mesmo poço,
85         surround=2, seria adicionado ao sistema 200.0
86 Angstrom de
87         cada lado, totalizando um sistema de 500.0 Angstrom
88
89     Retorno
90     -----
91     O próprio objeto para uso em chamadas em cadeia
92     """
93     self.well_length = W = well_length
94     self.well_height = well_height
95     self.vb_au = well_height / self.au2ev
96     self.wl_au = well_length / self.au2ang
97
98     self.device_length = L = (1.0 + 2.0 * surround) *
99     well_length
100     self.N = N
101     self.z_ang = np.linspace(-L/2.0, L/2.0, self.N)
102     self.z_au = self.z_ang / self.au2ang
103     self.dz_au = np.abs(self.z_au[1] - self.z_au[0])
104
105     potential = np.vectorize(lambda z: 0.0 if np.abs(z) < W/2
106                             else well_height)
107     self.v_ev = potential(self.z_ang)
108     self.v_au = self.v_ev / self.au2ev
109
110     # ajusta o passo de tempo
111     return self._set_time(dt)
112
113 def solucao_analitica(self):
114     """Calcula os estados ligados do sistema resolvendo as

```

```

109     equações transcendentais
110
111     Retorno
112     -----
113     Uma lista com os autovalores
114     """
115     import warnings
116     warnings.filterwarnings('error')
117     eigenvalues = []
118
119     #  $\tan(k_w \cdot L / 2) = k_b / k_w$ 
120     #  $\cot(k_w \cdot L / 2) = -k_b / k_w$ 
121     trans_tan = lambda e: np.tan(
122         np.sqrt(2*self.m_eff*e)*self.wl_au/2
123     ) - np.sqrt(self.vb_au/e - 1.0)
124
125     trans_tan_der = lambda e: 1.0 / np.cos(
126         np.sqrt(2*self.m_eff*e)*self.wl_au/2
127     )**2 * (
128         self.m_eff * self.wl_au / (2 *
129         np.sqrt(2*self.m_eff*e))
130         ) + self.vb_au / (2.0 * e**2 * np.sqrt(self.vb_au/e
131         - 1.0))
132
133     trans_cot = lambda e: 1.0 / np.tan(
134         np.sqrt(2*self.m_eff*e)*self.wl_au/2
135     ) + np.sqrt(self.vb_au/e - 1.0)
136
137     trans_cot_der = lambda e: -1.0 / np.sin(
138         np.sqrt(2*self.m_eff*e)*self.wl_au/2
139     )**2 * (
140         self.m_eff * self.wl_au / (2 *
141         np.sqrt(2*self.m_eff*e))
142         ) - self.vb_au / (2.0 * e**2 * np.sqrt(self.vb_au/e
143         - 1.0))
144
145     t_functions = [
146         (trans_tan,trans_tan_der),
147         (trans_cot, trans_cot_der)
148     ]
149
150     # chutes de energia iniciais

```



```

147         energies = np.linspace(-0.1*self.vb_au, 1.1*self.vb_au,
148                                10000)
149
150         for f,fp in t_functions:
151             for e0 in energies:
152                 try:
153                     root = newton(f, x0=e0, fprime=fp)
154                     if root > 0:
155                         eigenvalues.append(root * self.au2ev)
156                 except:
157                     pass
158
159         eigenvalues = np.array(list(sorted(set(eigenvalues))))
160
161         # os autovalores neste momento estão em uma grande list
162         com
163         # 2000 elementos, muitos são repetidos, devido aos chutes
164         # iniciais próximos convergirem para o mesmo resultado
165         # o algoritmo abaixo identifica aqueles que estão em um
166         # intervalo muito próximo
167         offset = [0]
168         for i in range(1, eigenvalues.size):
169             if np.abs(eigenvalues[i] / \
170                      np.average(eigenvalues[offset[-1]:i])-1.0) >
171                0.01:
172                 offset.append(i)
173                 offset.append(len(eigenvalues))
174                 eigenvalues =
175                 [np.average(eigenvalues[offset[i]:offset[i+1]]) \
176                  for i in range(len(offset)-1)]
177                 return eigenvalues
178
179         def evolucao_imaginaria(self, nmax=None, precision=1e-4,
180                                iterations=None, max_time=None, reset=False):
181             """CCalcula os estados ligados do sistema utilizando um
182             método
183             numérico (Pseudo-Spectral: Split-Step FFT)
184
185             Parâmetros
186             -----
187             nmax : int
188                 o número de estados ligados a serem gerados

```

```

184         precision : float
185             a precisão numérica aceita
186         iterations : int
187             o número máximo de iterações
188         max_time : float
189             o tempo máximo de processamento por nível de energia
190         reset : boolean
191             se verdadeiro, reinicia o sistema, caso contrário
192         continua
193             evoluindo um sistema que já começou a ser evoluído
194             anteriormente, mas que foi interrompido por, por
195             exemplo,
196             ultrapassa o número máximo de iterações
197
198         Retorno
199         -----
200         O próprio objeto para uso em chamadas em cadeia
201         """
202
203         # seleciona o modo tempo imaginário
204         self._set_time(imaginary=True)
205         analytic_values = self.solucao_analitica()
206         if nmax:
207             nmax = min(nmax, len(analytic_values))
208         else:
209             nmax = len(analytic_values)
210
211         if reset or not hasattr(self, 'eigenvalues'):
212             # inicializa os autovalores como zero
213             self.eigenvalues = np.zeros(nmax)
214             short_grid = np.linspace(-1, 1, self.N)
215
216             # inicializa os autovetores como polinômios de
217             legendre
218             # multiplicados por uma gaussiana
219             g = gaussian(self.N, std=int(self.N/100))
220             self.eigenstates =
221             np.array([g*legendre(i)(short_grid)
222                     for i in range(nmax)], dtype=np.complex_)
223
224             # os contadores vão armazenar o máximo de iterações
225             por

```

```

221         # estado
222         self.counters = np.zeros(nmax, dtype=np.int32)
223
224         # os timers vão salvar o tempo que cada estado leva
225         self.timers = np.zeros(nmax)
226
227         # salva a precisão obtida em cada autoestado
228         self.eigenvalues_precisions = np.zeros(nmax)
229
230         # salva a precisão obtida em cada autovalor
231         self.eigenstates_precisions = np.zeros(nmax)
232
233
234         # split step
235         for s in range(nmax):
236             while True:
237                 # começa a contar o tempo aqui
238                 start_time = time.time()
239                 self.eigenstates[s] = \
240                     self.evolution_operator(self.eigenstates[s])
241                 self.counters[s] += 1
242
243                 # gram-schmidt
244                 for m in range(s):
245                     proj = simps(self.eigenstates[s] * \
246                                 self.eigenstates[m].conj(), self.z_au)
247                     self.eigenstates[s] -= proj *
self.eigenstates[m]
248
249                 # normaliza
250                 A = np.sqrt(simps(np.abs(self.eigenstates[s])**2,
251                                 self.z_au))
252                 self.eigenstates[s] /= A
253                 self.timers[s] += time.time() - start_time
254
255                 if (iterations and self.counters[s] >=
iterations) \
256                     or (max_time and self.timers[s] >= max_time)
\
257                     or self.counters[s] % 1000 == 0:
258                     # derivada segunda
259                     derivative2 = (self.eigenstates[s][: -2] - \

```

```

260         2 * self.eigenstates[s][1:-1] + \
261         self.eigenstates[s][2:]) / self.dz_au**2
262     psi = self.eigenstates[s][1:-1]
263     # <Psi|H|Psi>
264     p_h_p =.simps(psi.conj() * (-0.5 *
derivative2 / \
265         self.m_eff + self.v_au[1:-1] * psi), \
266         self.z_au[1:-1])
267     # divide por <Psi|Psi>
268     #p_h_p /= A**2
269
270     value_before = self.eigenvalues[s] or 1.0
271     self.eigenvalues[s] = p_h_p.real *
self.au2ev # eV
272     self.eigenvalues_precisions[s] = np.abs(1.0
- \
273         # self.eigenvalues[s] /
analytic_values[s])
274         self.eigenvalues[s] / value_before)
275
276     if (iterations and self.counters[s] >=
iterations) \
277         or (max_time and self.timers[s] >=
max_time) \
278         or (not iterations and not max_time and \
279         self.eigenvalues_precisions[s] <
precision) \
280         or self.counters[s] > 300000: # hard code
281
282     print("""Energy [{ }]:
283         Numeric={:.10e}
284         Analytic={:.10e}
285         iterations={ }""".format(s,
self.eigenvalues[s],
286
analytic_values[s],
287
self.counters[s]))
288
289     break
290
291     return self

```

```

292
293     def _set_time(self, dt=None, imaginary=False):
294         """Ajusta o tempo para real e imaginário, além de
acertar o
295         passo de empo
296
297         Parâmetros
298         -----
299         dt : float
300             o tempo em segundos
301         imaginary : boolean
302             verdadeiro para utilizar tempo imaginário e falso
para
303             tempo real
304
305         Retorno
306         -----
307         O próprio objeto para uso em chamadas em cadeia
308         """
309
310         self.dt = dt or self.dt
311         self.dt_au = self.dt / self.au_t
312         if imaginary:
313             self.dt_au *= -1.0j
314
315
316         # # split step
317         self.k_au = fftfreq(self.N, d=self.dz_au)
318         self.exp_v2 = np.exp(-0.5j * self.v_au * self.dt_au)
319         self.exp_t = np.exp(-0.5j * (2 * np.pi * self.k_au) ** 2
* \
320             self.dt_au / self.m_eff)
321         self.evolution_operator = lambda p: self.exp_v2 * \
322             ifft(self.exp_t * fft(self.exp_v2 * p))
323
324         return self

```

B.7 Potencial do Poço com Dupla Barreira

Funções utilizadas para gerar o potencial de poço quântico com dupla barreira.

```
1 #!/usr/bin/env python
```

```
2  # -*- coding: utf-8 -*-
3
4  # third-party
5  import numpy as np
6
7
8  def algaas_gap(x:float)->float:
9      """
10         Retorna o gap do material ja calculado em funcao da fracao
11         de Aluminio
12         utilizamos os valores exatos utilizados pelos referidos
13         autores
14
15         Params
16         -----
17         x : float
18             a fracao de aluminio, entre 0 e 1
19
20         Returns
21         -----
22         0 gap em eV
23         """
24         if x == 0.2:
25             return 0.0
26         elif x == 0.4:
27             return 0.185897
28         return -0.185897
29
30 def algaas_meff(x:float)->float:
31     """Retorna a massa efetiva do AlGaAs em funcao da fracao de
32     Aluminio
33     assim como os referidos autores, utilizamos a massa efetiva
34     do
35     eletron no GaAs ao longo de todo o material
36
37     Params
38     -----
39     x : float
40         a fracao de aluminio, entre 0 e 1
```

```
40     Returns
41     -----
42
43     A massa efetiva do eletrn no AlGaAs
44     """
45     return 0.067
46
47
48 def x_shape(z):
49     """Utilizamos a concentrao de Alumnio para determinar o
50     perfil do
51     potencial
52
53     Params
54     -----
55
56     z : float
57         posicao no eixo z em angstrom
58
59     Returns
60     -----
61
62     A concentrao de Alumnio na posicao informada
63     """
64     # concentraes e larguras do sistema
65     xd = 0.2 # concentrao no espaco entre poo e barreira
66     xb = 0.4 # concentrao na barreira
67     xw = 0.0 # concentrao no poo
68     wl = 50.0 # largura do poo em angstrom
69     bl = 50.0 # largura da barreira em angstrom
70     dl = 40.0 # espaco entre poo e barreira em angstrom
71
72     if np.abs(z) < wl / 2:
73         return xw
74     elif np.abs(z) < wl / 2 + dl:
75         return xd
76     elif np.abs(z) < wl / 2 + dl + bl:
77         return xb
78     return xd
```