

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Jessica Edith Quispe Bautista**

**Estudo das propriedades ópticas não lineares de éxcitons em  
pontos quânticos.**

**Maceió-AL  
2013**

Jessica Edith Quispe Bautista

**Estudo das propriedades ópticas não lineares de éxcitons em  
pontos quânticos.**

*Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, como requisito necessário para a obtenção do título de Mestre em Física.*

Orientador:

Prof. Dr. Rodrigo de Paula Almeida Lima

Co-Orientador:

Prof. Dr. Marcelo Leite Lyra

**Maceió-AL**

**2013**

**Catálogo na Fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

B352e    Bautista, Jessica Edith Quispe.  
          Estudo das propriedades ópticas não lineares de éxcitons em pontos quânticos. /  
          Jessica Edith Quispe Bautista. – 2013.  
          88 f. : il. color.

          Orientador: Rodrigo de Paula Almeida Lima.  
          Co-orientador: Marcelo Leite Lyra.  
          Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto  
          de Física. Maceió, 2013.

          Bibliografia: f. 59-63.  
          Apêndices: f. 64-81.  
          Anexos: f. 82-88.

          1. Pontos quânticos. 2. Teoria dos éxcitons. 3. Propriedades ópticas não lineares.  
          4. Geração de terceiro harmônico. 5. Índice de refração não linear. 6. Coeficiente de  
          absorção não linear. I. Título.

CDU: 530.182



**Universidade Federal de Alagoas**  
**Instituto de Física**  
**Programa de Pós Graduação em Física**

BR 104 km 14, Campus A.C. Simões  
Cidade Universitária  
Tabuleiro dos Martins  
57072-970 Maceió - AL, Brasil  
FONE : (82) 3214-1423/FAX 3214-1645

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE**  
**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

***“Estudo das propriedades ópticas não lineares de  
éxcitons em pontos quânticos.”***

**por**

***Jessica Edith Quispe Bautista***

A Banca Examinadora composta pelos professores Rodrigo de Paula Almeida Lima (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Pedro Alejandro Orellana Dinamarca, do Departamento de Física da Universidad Técnica Frederico Santa Maria, e Rodrigo André Caetano, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas consideram a candidata aprovada com grau “A”.

Maceió, 08 de março de 2013

Prof. Rodrigo de Paula Almeida Lima

Prof. Rodrigo André Caetano

Prof. Pedro Alejandro Orellana Dinamarca

## DEDICATÓRIA

*Em memória da minha mãe Timotea, pela força singular com que enfrentou as grandes dificuldades da vida, pela sua bondade única e o amor incondicional ao próximo, pela magia que ela tinha para não só fazer amigos, mas também família.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre me guiar, iluminar e cuidar de mim.

Aos meus pais e irmãos pelo amor e a confiança, pela inspiração e a motivação de estudar. Vocês são a força motriz e razão para eu me levantar e continuar.

Aos meus tios de Moquegua e de Lima, a meus padrinhos, e demais familiares; obrigada pela confiança, o carinho, o apoio constante e suas palavras de motivação.

À família Velarde e à família Balta, pelo apoio incondicional a minha família ao longo desta vida. Seu apreço e sua amizade é algo que ajudou-me a chegar até este ponto, nunca esquecerei seu grande apoio e generosidade nos tempos mais difíceis, pelo qual estou profunda e eternamente agradecida com vocês.

À família Galindo por estar sempre presente para meus irmãos e para mim, muito obrigada pelo seu carinho, o qual é recíproco. Cada vez somos uma família maior.

Aos meus orientadores, o professor Rodrigo Lima e o professor Marcelo Lyra, pela orientação, influência e contribuição para a realização deste trabalho; também pelo apoio e oportunidades oferecidas para minha formação acadêmica; e, ainda mais agradecida pela confiança e oportunidade que vocês depositaram em mim para a realização desta pesquisa.

Ao professor Pedro Orellana, pelo grande apoio e pela sua bondade, como também pelas aulas e seu tempo oferecidos no Chile; seus conhecimentos foram muito bem recebidos e aproveitados.

A Francisco de Assis e ao professor Crisógono do IF, à professora Eliane e ao professor Ricardo da FALE; pela Aula de Português para Estrangeiros oferecida no IF, foi de muita ajuda para eu me desenvolver nesta nova linguagem e poder escrever este trabalho.

Ao professor Pedro Valentim pelo seu apoio no momento em que eu precisava continuar com a minha pesquisa.

Ao professor Pablo Lagos pelo seu apoio e sua amizade desde a graduação até hoje.

Aos professores Fidelis, Vermelho, Iram, Tiago e demais professores que eu tive a oportunidade de interagir ao longo deste caminho da vida acadêmica até este dia; todos vocês contribuíram com um pouco dos conhecimentos, os quais foram vitais para eu compreender e desenvolver o trabalho que aqui apresento.

Aos meus amigos Messias e José Maria pelo seu tempo e seu apoio para tirar minhas dúvidas de português, como também pelos momentos de discussões sobre física, e ainda mais pela sua amizade. A minha amiga Isela pela sua amizade e companhia ao longo destes anos; sempre motivando-nos para continuar e cuidando-nos mutuamente. A meu

amigo Ulices, porque eu sempre posso contar com você. A meus outros amigos peruanos, colombianos, alemães, brasileiros da UFAL; a meus amigos da UCN de Chile; a meus amigos que eu tive a oportunidade de conhecer no Rio de Janeiro. A meus amigos de Peru, que depois de tantos anos a amizade ainda continua viva. A todos muito obrigada, estes dois anos no mestrado não tivesse sido o mesmo sem vocês.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

À CAPES, CNPq e FAPEAL; pelo apoio financeiro, muito vital para a realização desta pesquisa.

*“Cair é permitido, levantar-se é obrigatório.”*  
— PROVÉRPIO RUSSO.

*“As grandes obras são executadas, não pela força, mas pela perseverança.”*  
— SAMUEL JOHNSON.



## RESUMO

Nesta pesquisa, estudamos os efeitos do confinamento do éxciton na susceptibilidade óptica não linear de pontos quânticos unidimensionais. Usamos uma diagonalização numérica direta para obter as auto-energias e auto-funções do Hamiltoniano discretizado representando um par elétron-buraco confinado a um potencial semi-parabólico e interagindo um com o outro através do potencial de Coulomb. Aproximação de matriz de densidade e teoria de perturbação são utilizadas para calcular a susceptibilidade óptica não linear devido à geração de terceiro harmônico, assim como as correspondentes correções não lineares para o índice de refração e coeficiente de absorção. Estas quantidades são analisadas como função da relação entre o comprimento de confinamento  $L$  e o raio de Bohr excitônico  $a_0$ . O potencial de Coulomb degrada a uniformidade dos espaçamentos entre os níveis de energia. Mostramos que este efeito promove o aparecimento de múltiplos picos de ressonância no espectro de geração de terceiro harmônico. No regime de confinamento fraco,  $\beta = L/a_0 \gg 1$ , mostra-se que a susceptibilidade de terceira ordem decai como  $1/\beta^8$  devido ao predomínio do caráter hidrogenoide dos auto-estados excitônicos.

**Palavras-chave:** Pontos quânticos, éxcitons. Propriedades ópticas não lineares, geração de terceiro harmônico, índice de refração não linear, coeficiente de absorção não linear.

## ABSTRACT

In this research, we study the effects of exciton confinement on the nonlinear optical susceptibility of one-dimensional quantum dots. We use a direct numerical diagonalization to obtain the eigenenergies and eigenfunctions of the discretized Hamiltonian representing an electron-hole pair confined by a semiparabolic potential and interacting with each other via a Coulomb potential. Density matrix approach and perturbation theory are used to compute the nonlinear optical susceptibilities due to third-harmonic generation, as well as the corresponding nonlinear corrections to the refractive index and absorption coefficient. These quantities are analyzed as a function of ratio between the confinement length  $L$  and the exciton Bohr radius  $a_0$ . The Coulomb potential degrades the uniformity of the level spacings. We show that this effect promotes the emergence of multiple resonance peaks in the third-harmonic generation spectrum. In the weak confinement regime,  $\beta = L/a_0 \gg 1$ , shown that the third-order susceptibility decays as  $1/\beta^8$  due to the prevalence of the hydrogenoid character of the exciton eigenstates.

**Key-words:** Quantum dots, excitons. Nonlinear optical properties, third harmonic generation, nonlinear refractive index, nonlinear absorption coefficient.

## LISTA DE FIGURAS

2.1	Esquerda: diagrama molecular do quartzo ( $SiO_2$ ) em rede cristalina. Direita: diagrama molecular do vidro ( $SiO_2$ ) em sólido amorfo. . . . .	17
2.2	Esquema de zona reduzida (b) de bandas de energia eletrônicas em um sólido cristalino alcançado a partir de elétrons livres (a) ou de orbitais atômicos (c,d). . . . .	18
2.3	Representação das bandas no espaço $k$ (a) e no espaço real (b). . . . .	19
2.4	Estados ocupados e estruturas de bandas (a) em um isolante; (b) em um semiconductor; (c) em um semi-metal com superposição de bandas; (d) em um metal com uma banda incompleta. . . . .	20
2.5	Cargas associadas a um átomo de arsênio na rede cristalina no silício. O arsênio possui cinco elétrons de valência, mas o silício possui apenas quatro. Assim, quatro elétrons do arsênio formam ligações covalentes com os átomos vizinhos de silício e o quinto elétron pode contribuir para a condução de corrente elétrica. O átomo de arsênio é chamado de doador porque, doa um elétron para a banda de condução. Em temperaturas muito baixas, o elétron permanece associado ao átomo de arsênio. . . . .	21
2.6	Cargas associadas a um átomo de boro na rede cristalina no silício. O boro possui três elétrons de valência, um menos que o silício. Assim, para formar ligações covalentes com os átomos vizinhos de silício, o boro remove um elétron de uma ligação covalente $Si - Si$ , deixando um buraco na banda de valência do silício. O átomo de boro é chamado de aceitador porque, ao se ionizar, aceita um elétron da banda de valência. Em temperaturas muito baixas, o buraco permanece associado ao átomo de boro. . . . .	21
2.7	Mostra-se um processo direto de absorção em (a) e um processo de absorção indireto em (b). . . . .	22
2.8	Dispersão esquemática (a) de uma banda de condução e a massa efetiva resultante (b). . . . .	24
2.9	Dispersão esquemática (a) de uma banda de condução e a massa efetiva resultante (b). . . . .	24

2.10	Ilustrando os casos limites de éxcitons de raio pequeno e grande. Em cada caso, há movimento interno de um elétron em torno de um buraco e o par se move através da rede como uma unidade. Embora equivalente em princípio, estes dois tipos de éxcitons devem ser tratados com técnicas diferentes porque no primeiro caso o elétron vê o buraco e os detalhes do potencial da rede, enquanto no segundo quase vê só um buraco e um potencial médio da rede. Os dois casos são encontrados em $KBr$ e $Cu_2O$ , respectivamente. . .	27
2.11	Níveis de energia dos éxcitons em uma estrutura de bandas simples, em que o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução estão em $k = 0$ . Um éxciton pode ter uma energia cinética de translação. Os éxcitons são instáveis em relação a uma reação de recombinação na qual o elétron e o buraco se aniquilam mutuamente, produzindo um fóton ou dois ou mais fônons. . . . .	28
2.12	Acima: representação esquemática de uma heteroestrutura granulada, de um poço quântico, de fios quânticos e de pontos quânticos; com movimento livre de portadores de carga em $3D$ , $2D$ , $1D$ e $0D$ , respectivamente. Inferior: Densidade dos estados eletrônicos para o caso dado de dimensionalidade. . .	29
2.13	Representação esquemática dos diagramas de energia para os caso de um único átomo (esquerda), um cristal granulado (centro), e um ponto quântico (direita) . . . . .	30
3.1	Geração de terceiro harmônico. (a) Geometria de interação. (b) Descrição do nível de energia. . . . .	47
4.1	Frequências de ressonância normalizadas ( $\omega_n/\omega_0$ ) como função do coeficiente de confinamento $\beta = L/a_0$ para os primeiros três estados excitados. O colapso das curvas para $\beta \ll 1$ indica a uniformidade da distribuição do espaçamento entre os níveis no regime de confinamento forte. A divisão das curvas quando $\beta$ incrementa sinaliza a não-uniformidade do espaçamento entre níveis. A dependência sobre $\beta^2$ é típico dos estados hidrogenoides. . .	53
4.2	Espectro da susceptibilidade de terceiro harmônico ( $ \tilde{\chi}^{(3)}(3\omega) $ ) como função da frequência de radiação $\omega/\omega_0$ para diferentes regimes de confinamento ( $\beta = L/a_0 = 0, 1.5, 3$ ). No regime de confinamento extremo, o espaçamento uniforme entre níveis conduz a uma condição de ressonância tripla com uma não linearidade muito grande. Quando o confinamento é enfraquecido, a uniformidade dos espaçamentos entre os níveis quebra-se resultando no surgimento de novos picos de ressonância mas com susceptibilidade não linear reduzida. . . . .	54

4.3	Valores dos picos da geração de terceiro harmônico adimensional como função do coeficiente de confinamento $\beta = L/a_0$ . No regime de confinamento forte há um único pico devido à quase condição de ressonância tripla. No regime de confinamento intermédio surge uma estrutura de dobre pico com susceptibilidades não lineares semelhantes. No regime de confinamento fraco, um terceiro pico com susceptibilidade de terceira ordem muito menor também está presente. O coeficiente não linear diminui fortemente quando o confinamento é enfraquecido. O decaimento $1/\beta^8$ é consistente com o carácter hidrogenoide dos auto-estados no regime de confinamento fraco. . .	55
4.4	Espectro do índice de refração não linear adimensional $\tilde{n}_2$ devido ao processo de geração de terceiro harmônico e distintos regimes de confinamento. O surgimento de múltiplas estruturas pico-vale e o decrescimento de $\tilde{n}_2$ quando o confinamento é enfraquecido reflexa a quebra da condição de ressonância tripla quando surge o carácter hidrogenoide dos auto-estados do éxciton. . .	56
4.5	Espectro do coeficiente de absorção óptica não linear adimensional $\tilde{\alpha}_2$ devido ao processo de geração de terceiro harmônico e distintos regimes de confinamento. O surgimento de estruturas múltiplas e o decrescimento de $\tilde{\alpha}_2$ quando o confinamento é enfraquecido também sinaliza a quebra da condição de ressonância tripla no limite hidrogenoide. . . . .	56

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>SEMICONDUTORES</b>	<b>16</b>
2.1	Teorema de Bloch e estrutura de bandas . . . . .	16
2.2	Tipo de semicondutores . . . . .	20
2.2.1	Segundo o grau de pureza . . . . .	20
2.2.2	Segundo o tipo de <i>gap</i> . . . . .	23
2.3	Massa efetiva . . . . .	23
2.4	Éxcitons . . . . .	26
2.4.1	Tipos de éxcitons . . . . .	26
2.5	Pontos quânticos . . . . .	27
<b>3</b>	<b>INTRODUÇÃO A ÓPTICA NÃO LINEAR E GERAÇÃO DE TERCEIRO HARMÔNICO</b>	<b>32</b>
3.1	Introdução a óptica não linear . . . . .	32
3.1.1	Polarização não linear: abordagem clássica . . . . .	35
3.1.2	Polarização não linear: abordagem quântica . . . . .	37
3.2	Susceptibilidade óptica não linear . . . . .	42
3.2.1	Função resposta: domínio do tempo . . . . .	42
3.2.2	Domínio da frequência: tensor susceptibilidade . . . . .	44
3.3	Índice de refração e coeficiente de absorção . . . . .	45
3.4	Geração de terceiro harmônico . . . . .	47
<b>4</b>	<b>MODELO E RESULTADOS</b>	<b>49</b>
4.1	Modelo e formalismo . . . . .	49
4.2	Resultados . . . . .	52
4.2.1	Auto-energias mais baixas . . . . .	52
4.2.2	Susceptibilidade de terceiro harmônico . . . . .	53
4.2.3	Índice de refração e coeficiente de absorção não lineares . . . . .	55

<b>5 CONCLUSÕES</b>	<b>58</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>59</b>
<b>APÊNDICE A - GERAÇÃO DO TERCEIRO HARMÔNICO</b>	<b>64</b>
<b>APÊNDICE B - POTENCIAL SEMI-PARABÓLICO</b>	<b>77</b>
<b>APÊNDICE C - CÁLCULOS COMPLEMENTÁRIOS</b>	<b>79</b>
<b>ANEXO A - PUBLICAÇÕES</b>	<b>82</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Nanoestruturas semicondutoras têm sido consideradas como candidatas potenciais para novos dispositivos eletro-ópticos ativos devido a suas únicas propriedades como resultado do confinamento eletrônico [1]. As dimensões, geometria e composição destes sistemas podem ser totalmente controlados usando técnicas experimentais avançadas, incluindo o crescimento epitaxial por feixe molecular (Molecular Beam Epitaxy, MBE) e deposição química em fase vapor (Chemical Vapor Deposition, CVD). A diversidade de possíveis estruturas, tal como pontos quânticos, fios quânticos e poços quânticos, têm motivado um interesse teórico extensivo no estudo de propriedades eletrônicas e ópticas de semicondutores de baixa dimensionalidade [2–26].

Em particular, poços quânticos e pontos quânticos têm sido explorados no desenvolvimento de novos dispositivos operando no espectro óptico [25–31]. Estas estruturas mostram melhoramento das susceptibilidades ópticas não lineares associadas à transição intersubbandas dentro da banda de condução em comparação com semicondutores granulados. Tal incremento na susceptibilidade óptica não linear devido às transições inter-subbanda é diretamente relacionado à intensidade do potencial de confinamento. Muitas investigações experimentais e teóricas têm reportado gerações de segundo e terceiro harmônico muito grandes em pontos quânticos [12–19, 22, 24, 32–34].

A influência do confinamento eletrônico é mais pronunciada nos pontos quânticos que nos poços quânticos, assim, levando a não linearidades muito grandes nestas estruturas. Em particular, poços quânticos e pontos quânticos semicondutores com um potencial de confinamento semi-parabólico podem suportar uma ressonância múltipla devido ao espaçamento uniforme das subbandas o que resulta em um incremento adicional das susceptibilidades [17–19], comparada com a obtida a partir de um potencial de confinamento retangular assimétrico [3, 16]. Neste contexto, a contribuição excitônica à não linearidade óptica de pontos quânticos semicondutores têm sido consideradas porque as transições excitônicas desempenham um papel significativo nas propriedades ópticas a baixas temperaturas de semicondutores [12].

Estudos recentes têm abordado a influência de transições excitônicas a muitas propriedades ópticas não lineares incluindo retificação óptica, geração de segundo e terceiro harmônico e suas correspondentes contribuições ao índice de refração e coeficiente de absorção [12–19, 22]. No entanto, a maioria destes estudos concentra-se no regime de confinamento forte em que a interação Coulombiana elétron-buraco pode ser desconsiderados. No regime oposto de confinamento fraco, a interação elétron-buraco predomina sobre o potencial de confinamento. A interação entre estas duas contribuições tem sido menos explorada na literatura devido à ausência de uma solução exata do Hamiltoniano completo. Ao longo desta linha, expressões analíticas para a energia do estado fundamental do éxciton



em pontos quânticos bidimensionais têm sido obtidas quando o potencial de Coulomb é substituído por um operador projetivo não linear [10]. a mesma metodologia foi usada para calcular energia de ligação entre um elétron e uma impureza hidrogenoide [9]. Soluções numéricas de modelos de Hamiltoniano contendo um elétron em uma geometria confinada interagindo com uma impureza hidrogenoide têm sido usadas para calcular a distribuição do nível de energia, o coeficiente de absorção linear e as forças do oscilador [7, 8]. No entanto, um estudo detalhado da interação entre o confinamento e a interação elétron-buraco sobre os processos de geração do terceiro harmônico mediado pelo éxciton em pontos quânticos está faltando.

Neste trabalho, abordamos a o problema anterior calculando numericamente as auto-energias e suas correspondentes auto-funções do Hamiltoniano completo na aproximação de massa efetiva para um éxciton em um ponto quântico semiconductor unidimensional com um potencial semi-parabólico.

No capítulo 2 são apresentados: os fundamentos de estruturas de bandas em sólidos cristalinos para descrever um semiconductor; conceitos sobre massa efetiva e seu significado como um método de aproximação; que é um éxciton? e os dois tipos de éxcitons segundo a força da ligação, forte ou fraca. Também apresentamos os pontos quânticos e alguns métodos para a sua fabricação.

No capítulo 3 se apresenta os fundamentos da óptica não linear através de uma explicação do surgimento da polarização não linear por meio de uma abordagem clássica (fazendo uso do oscilador anarmônico), e uma abordagem quântica (considerando o meio material como um ensemble de moléculas independentes e fazendo uso do formalismo da matriz de densidade e o método de expansão de perturbação); como também, descreveremos a resposta do meio ao campo aplicado nos domínios temporal e de frequência, assim como as propriedades e restrições do sistema. Para cerrar este capítulo descreveremos a susceptibilidade de terceira ordem, mais especificamente a geração de terceiro harmônico, assim como o coeficiente de absorção e o índice de refração não lineares.

No capítulo 4 é apresentado o modelo, o Hamiltoniano na aproximação de massa efetiva para um éxciton (representado por um sistema elétron-buraco interagindo via o potencial de Coulomb), em um ponto quântico unidimensional com um potencial de confinamento semi-parabólico (com igual frequência de confinamento); onde, o Hamiltoniano introduz duas escalas de comprimento típicas, é dizer, comprimento de confinamento  $L$  e o raio de Bohr efetivo do éxciton  $a_0$ . Calculamos as auto-energias dos níveis mais baixos como função da proporção da escala  $L/a_0$  o que nos permite acompanhar a passagem do regime de confinamento forte ao fraco. Além disso, usaremos a formulação de matriz densidade perturbativa para obter a contribuição dos processos de geração de terceiro harmônico à susceptibilidade óptica não linear. Também serão apresentados os resultados; onde, nós estamos principalmente interessados em analisar a dependência do espectro

de susceptibilidade não linear sobre a proporção de escala  $L/a_0$  quando o confinamento torna-se mais fraco e a condição de ressonância múltipla quebra. E também, reportaremos as correspondentes contribuições não lineares para o índice de refração e o coeficiente de absorção para distintos regimes de confinamento.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões e perspectivas do trabalho.

Alguns cálculos demonstrativos e breves teorias relacionadas ao trabalho são apresentados nos apêndices e anexos, respectivamente.

## 2 SEMICONDUTORES

No estado sólido temos sólidos cristalinos e não cristalinos; os primeiros (ver Fig. 2.1-esquerda) têm uma estrutura formada por um arranjo periódico de átomos ou grupos de átomos, e os outros também conhecidos como sólidos amorfos carecem de uma estrutura ordenada (ver Fig. 2.1-direita).

Aqui veremos os materiais semicondutores cristalinos, cujas propriedades dependem da estrutura cristalina porque os elétrons possuem comprimentos de onda da mesma ordem que as distâncias interatômicas, e por isso seu comportamento é afetado drasticamente pela periodicidade dos átomos do material.

### 2.1 Teorema de Bloch e estrutura de bandas

Consideramos que todos os potenciais de interação entre os elétrons juntos formam um potencial periódico, caso unidimensional,  $V(x)$  com

$$V(x + na) = V(x); \quad n \in Z, \quad (2.1)$$

onde  $a$  é a constante de rede [35–37].

Bloch demonstrou que as soluções da equação de Schrödinger para um elétron em um potencial igual ao da Eq. 2.1 devem ser da forma

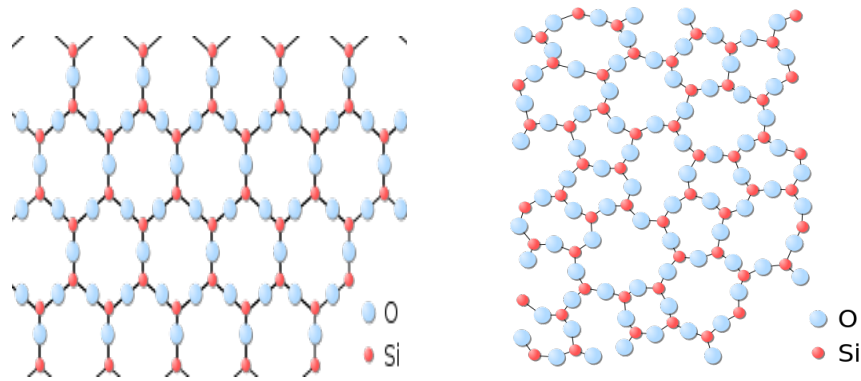
$$\psi_k(x) = u_k(x) \exp(ikx), \quad (2.2)$$

onde  $u_k(x)$  tem a periodicidade da rede cristalina, com  $u_k(x) = u_k(x + na)$ . A Eq. 2.2 é a expressão matemática do teorema de Bloch: *"Qualquer solução da equação de Schrödinger em um potencial periódico assume a forma de uma onda plana  $e^{ikx}$  modulada viajando na escala microscópica por uma função apropriada com a periodicidade da rede  $u_k(x)$ ."*

Uma função de onda de um elétron da forma da Eq. 2.2 é chamada de função de Bloch, e ante uma translação  $t_n = na$ , também pode ser escrito na forma

$$\psi_k(x + t_n) = \exp(ikt_n) \psi_k(x). \quad (2.3)$$

Esta equação mostra que os valores das funções de ondas em qualquer par de pontos diferenciados por uma translação  $t_n$  estão relacionados pela fase  $\exp(ikt_n)$ , esta é outra forma de expressar o teorema de Bloch.



**Figura 2.1:** Esquerda: diagrama molecular do quartzo ( $SiO_2$ ) em rede cristalina. Direita: diagrama molecular do vidro ( $SiO_2$ ) em sólido amorfo.

Fonte: Klingshirn, 2005 [35].

Consideramos  $N$  pontos de uma rede cristalina unidimensional em um anel de comprimento  $L = Na$ . E, usando as condições de contorno cíclicas ou de Born-Karman para as funções de onda, temos

$$\psi_k(x + Na) \equiv \psi_k(x), \quad (2.4)$$

é dizer, os pontos  $x$  e  $x + Na$ , são considerados como equivalentes. Onde das equações 2.3 e 2.4, obtém-se:

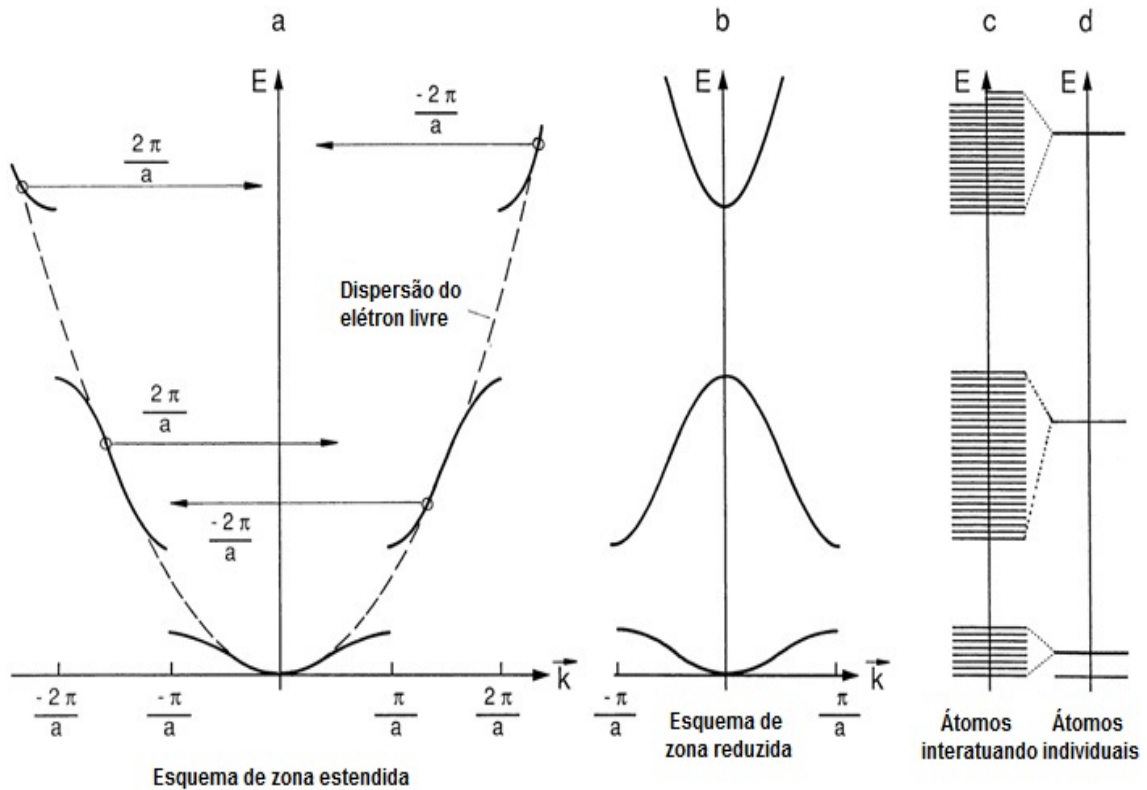
$$\begin{aligned} \psi_k(x + Na) &= \exp(ikNa)\psi_k(x) \\ \psi_k(x) &= \exp(ikNa)\psi_k(x), \end{aligned}$$

então,  $\exp(ikNa) = 1$ , portanto,  $kNa = n2\pi$ , assim,

$$k = \frac{2\pi}{Na}n; \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.5)$$

Por consequência, a densidade de estados no espaço  $k$  é  $L/2\pi$ , proporcional ao comprimento do cristal. Quando  $L = Na$ , então, a primeira zona de Brillouin (ou simplesmente zona de Brillouin é o menor volume limitado por planos perpendiculares ao ponto médio dos vetores da rede recíproca traçados a partir da origem [35–37]), contem um número de pontos  $k$  distribuídos uniformemente, igual ao número  $N$  de células da rede.

Estudando os elétrons que se propagam livremente no potencial criado pelos íons da rede através do modelo de Kronig-Penney, o qual considera um arranjo periódico de poços quânticos, resulta na formação de bandas de energia proibidas no limite das zonas



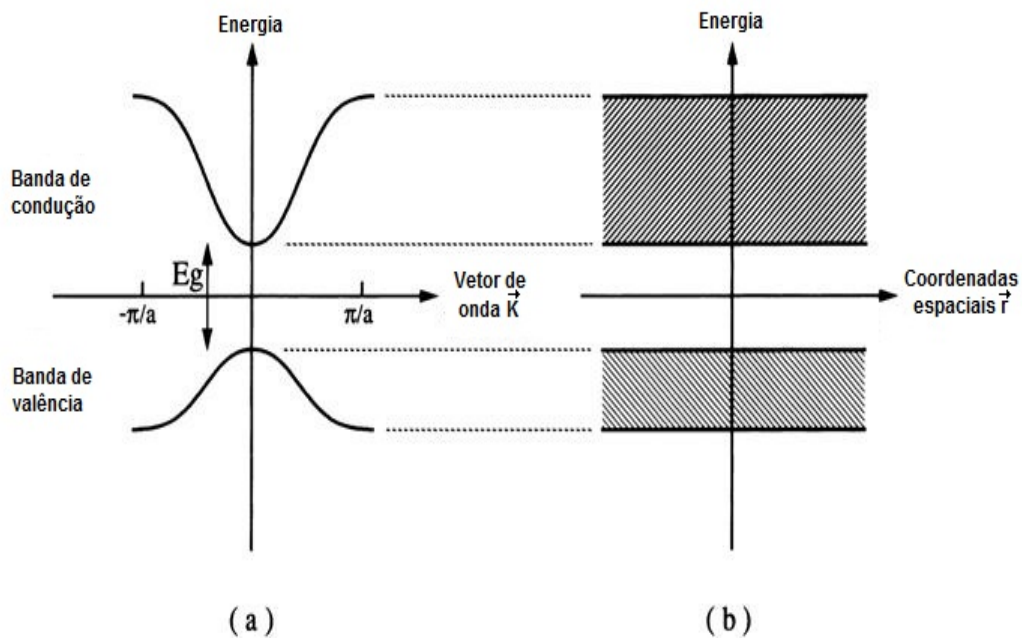
**Figura 2.2:** Esquema de zona reduzida (b) de bandas de energia eletrônicas em um sólido cristalino alcançado a partir de elétrons livres (a) ou de orbitais atômicos (c,d).

Fonte: Klingshirn, 2005 [35].

de Brillouin nas quais existem estados eletrônicos não estacionários (ver Fig. 2.2a).

Outros métodos começam com os orbitais atômicos dos elétrons formando os sólidos ou mais especificamente os semicondutores. Eles envolvem a adição de uma ou mais orbitais atômicas colocados em cada lugar de um átomo no cristal e tratar a interação entre os orbitais em sítios vizinhos, isto é, a sobreposição de função de ondas como perturbação. Algumas destas técnicas são aproximação de tight-binding, a combinação linear de orbitais atômicos ou o método estendido de Hückel (ver Fig. 2.2c,d). Esta interação entre átomos conduz a uma divisão do nível atômico em que muitos estados como átomos existem. O espaçamento dos níveis são tão pequenos que, para todos os efeitos práticos, o resultado é uma banda de energia contínua.

Devido ao "Princípio de exclusão de Pauli" o que diz: *em um sistema eletrônico não podem existir dois elétrons com os mesmos números quânticos*. Isto é, não pode-se ter dois elétrons com a mesma energia. Então, ao juntar os átomos, o elétron do primeiro átomo com a mesma energia  $E_1$  do elétron do átomo vizinho não se de separar em energia. Como tem-se uma grande quantidade de átomos aparecem muitos níveis energéticos com uma separação muito pequena, formando a primeira banda de energia. Os elétrons de energia  $E_2$  separam-se em energia formando a segunda banda de energia. E assim sucessivamente



**Figura 2.3: Representação das bandas no espaço  $k$  (a) e no espaço real (b).**

Fonte: Klingshirn, 2005 [35].

com o resto de energias vão-se criando às bandas de energia (grupos de níveis energéticos, ver Fig. 2.2c,d).

Como é difícil tirar um elétron das bandas inferiores, não estamos interessados em aquelas, não vamos considerá-las, e só trabalharemos com as duas bandas superiores; a banda de valência e de condução (ver Fig. 2.3).

Se a banda de valência está totalmente preenchida e a banda de condução está totalmente vazia com uma banda proibida (ou *gap* é a diferença de energia entre o ponto mais baixo da banda de condução e o ponto mais alto da banda de valência) maior a  $4eV$ , então o cristal será um isolante [35] (ver Fig. 2.4a). Neste material um campo elétrico externo não pode produzir uma corrente elétrica, (supondo que o campo elétrico não seja suficientemente intenso para modificar a estrutura eletrônica). Entretanto, se a banda proibida tem um valor entre  $0 - 4eV$ , então, estamos frente a um semiconductor (ver Fig. 2.4b).

Se as bandas possuem energias em comum, em vez de termos uma banda cheia e outra vazia, o que nos daria um isolante, teremos duas bandas parcialmente cheias, o que nos dará um metal ou mais especificamente um semi-metal (ver Fig. 2.4c). Um metal é aquele que a temperatura  $T = 0K$  tem sua banda de valência totalmente preenchida e a banda de condução semi-cheia (ver Fig. 2.4d).

Um semiconductor, puro e cristalino, a temperaturas muito baixas se comporta como um isolante. E, sua condutividade aumenta ao incrementar a temperatura. Mas, a temperatura ambiente ainda tem uma condutividade baixa, mas ao ser tratado quimi-

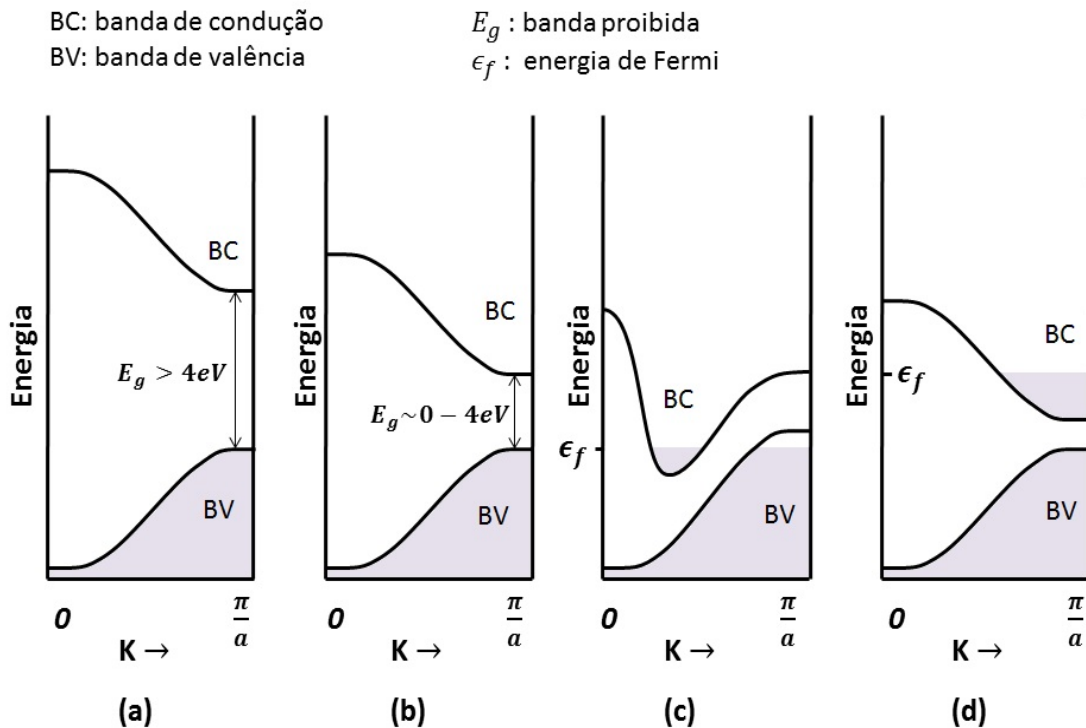


Figura 2.4: Estados ocupados e estruturas de bandas (a) em um isolante; (b) em um semiconductor; (c) em um semi-metal com superposição de bandas; (d) em um metal com uma banda incompleta.

Fonte: Adaptação do Kittel, 2005 [36], com valores do Klingshirn, 2005 [35].

camente de diferentes maneiras, dopando-lo, sua condutividade a temperatura ambiente aumenta quanto seja necessária.

## 2.2 Tipo de semicondutores

### 2.2.1 Segundo o grau de pureza

Podemos falar de semicondutores intrínsecos e extrínsecos [35, 36]:

**Semicondutores intrínsecos.** A condutividade destes materiais não dependem das impurezas presentes, e sim da temperatura. A temperaturas finitas os elétrons são excitados termicamente da banda de valência à banda de condução. Tanto os elétrons que passam para a banda de condução como os buracos deixados por estes elétrons na banda de valência contribuem para a condutividade elétrica. Entre os materiais deste tipo encontram-se os compostos III-V formados pelos elementos trivalentes e pentavalentes do grupo *A* da tabela periódica como o *GaAs*, *InAs* e *AlGaAs*; os compostos II-VI conformados por um elemento divalente do grupo *B* e um hexavalente do grupo *A* como o *CdS*, *ZnS* e *ZnSe*; e também temos os compostos IV-IV do grupo *A* como *Si*, *Ge* e *SiC*. Um exemplo da estrutura de bandas de este tipo de semiconductor pode se ver na Fig. 2.4b.

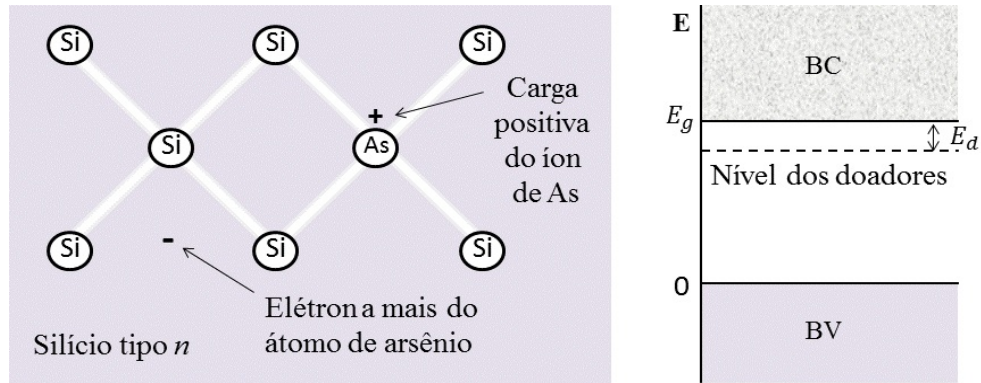


Figura 2.5: Cargas associadas a um átomo de arsênio na rede cristalina no silício. O arsênio possui cinco elétrons de valência, mas o silício possui apenas quatro. Assim, quatro elétrons do arsênio formam ligações covalentes com os átomos vizinhos de silício e o quinto elétron pode contribuir para a condução de corrente elétrica. O átomo de arsênio é chamado de doador porque, doa um elétron para a banda de condução. Em temperaturas muito baixas, o elétron permanece associado ao átomo de arsênio.

Fonte: Kittel, 2005 [36].

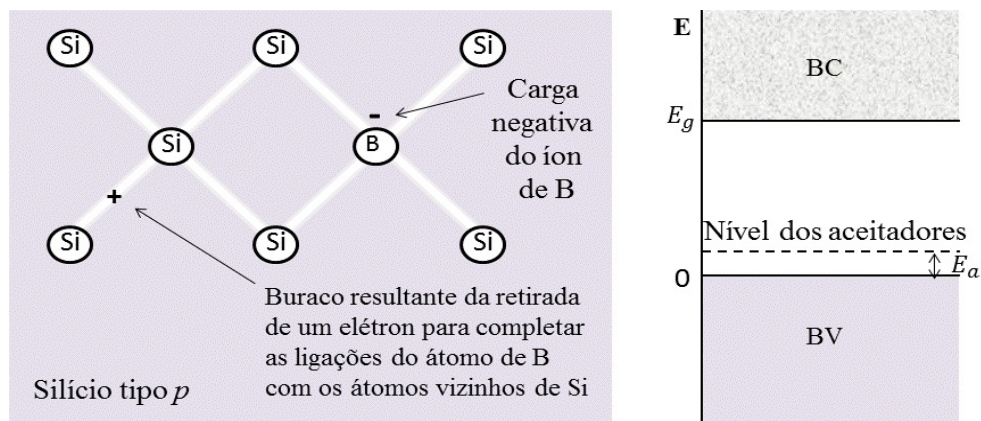


Figura 2.6: Cargas associadas a um átomo de boro na rede cristalina no silício. O boro possui três elétrons de valência, um menos que o silício. Assim, para formar ligações covalentes com os átomos vizinhos de silício, o boro remove um elétron de uma ligação covalente  $Si - Si$ , deixando um buraco na banda de valência do silício. O átomo de boro é chamado de aceitador porque, ao se ionizar, aceita um elétron da banda de valência. Em temperaturas muito baixas, o buraco permanece associado ao átomo de boro.

Fonte: Kittel, 2005 [36].

**Semicondutores extrínsecos.** Estes apresentam condutividade extrínseca associada principalmente às impurezas. Nos semicondutores compostos, a deficiência estequiométrica de um componente se comportará como uma impureza; semicondutores deste tipo são conhecidos como semicondutores deficitários. A adição proposital de impurezas a um semicondutor recebe o nome de dopagem. Estas impurezas ou imperfeições afetam drasticamente as propriedades elétricas dos semicondutores. Por exemplo, a adição de boro ao silício na proporção de 1 átomo de boro a  $10^5$  átomos



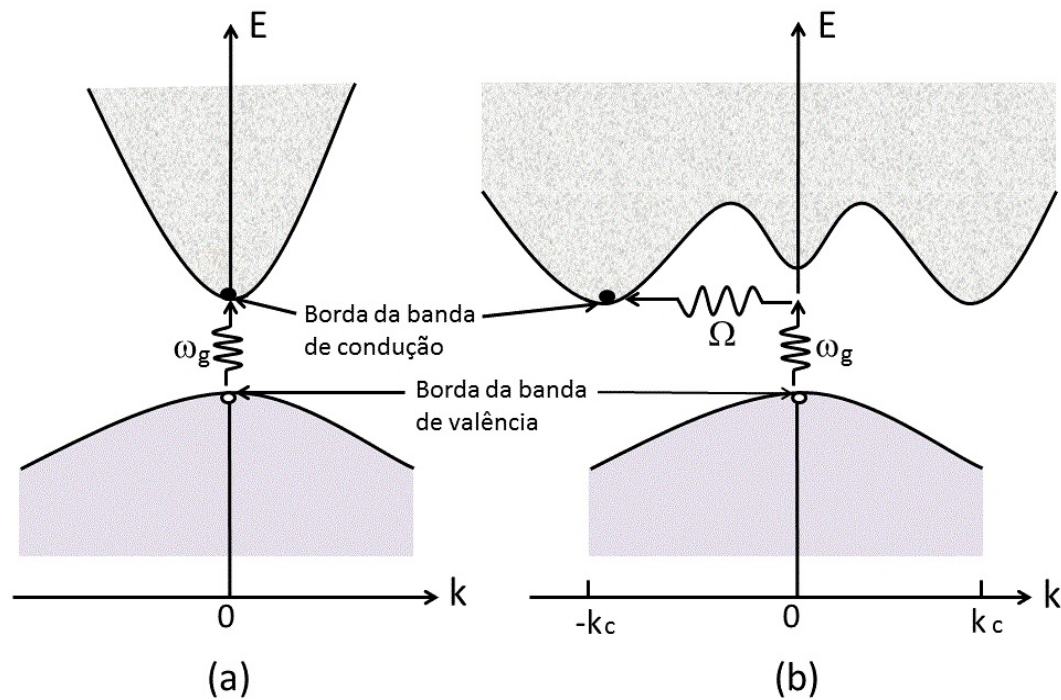


Figura 2.7: Mostra-se um processo direto de absorção em (a) e um processo de absorção indireto em (b).

Fonte: Adaptação do Kittel, 2005 [36].

de silício multiplica por 1000 a condutividade do silício puro a temperatura ambiente.

**Semicondutores tipo n.** Contem impurezas que neste caso são átomos que cedem elétrons à rede cristalina, pelo que são chamados de doadores. Por exemplo, o silício forma quatro ligações covalentes com os vizinhos mais próximos, usando assim os quatro elétrons de valência. Se o átomo de uma impureza pentavalente, como o arsênio é incorporado à rede cristalina no lugar de um átomo de silício, um dos elétrons de valência da impureza fica sobrando depois que a impureza é incorporada à rede cristalina com a menor perturbação possível. Assim, a estrutura possui uma carga positiva na posição do átomo da impureza (que perdeu um elétron). Estudos da constante de rede mostram que as impurezas pentavalentes entram na rede em substituição a átomos normais e não em posições intersticiais [36]. O cristal como um todo permanece neutro porque o elétron permanece no cristal (um exemplo na Fig. 2.5).

**Semicondutores tipo p.** Neste caso as impurezas aceitam elétrons da banda de valência para completar as ligações covalentes com os átomos vizinhos, deixando assim buracos na banda. Estas impurezas são chamadas de aceitadores. Por exemplo, se um átomo de impureza trivalente como o boro é introduzido na rede do silício, então, o boro introduz buracos na banda (um exemplo na Fig. 2.6).

### 2.2.2 Segundo o tipo de *gap*

Pode ser semiconductor com um *gap* direto ou um *gap* indireto [35, 36]. O estado de mínima energia na banda de condução e o estado máxima energia na banda de valência são cada uma caracterizadas por um determinado momento do cristal (vetor- $k$ ) na zona de Brillouin. Se os vetores- $k$  são os mesmos, então, é chamado " *gap* direto". Se forem diferentes, é chamado " *gap* indireto" (ver Fig. 2.7). No caso do *gap* direto, um elétron pode cair diretamente da banda de condução à banda de valência emitindo um fóton. Por outro lado, no *gap* indireto, um fóton não pode ser emitido de forma direta porque o elétron deve passar por um estado intermédio e transferir momento à rede cristalina.

### 2.3 Massa efetiva

Se queremos descrever o movimento de um elétron ou buraco em um semiconductor sob a influência de um campo externo (é dizer elétrico ou magnético) devemos considerar um pacote de ondas em vez de ondas de Bloch estendidas infinitamente. Para descrever tal pacote de ondas sobrepomos ondas de Bloch de um determinado intervalo de vetores- $\mathbf{k}$  em torno de  $\mathbf{k}_0$  como  $\phi_{\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ . Estes tipos de pacote de onda são conhecidos como funções de Wannier. Por definição, a velocidade de grupo é dada por  $v_g = d\omega/dk$ . De acordo com a teoria quântica, a frequência associada a uma função de onda de energia  $E$  é  $\omega = E/\hbar$  e, portanto,

$$v_g = \hbar^{-1} dE/dk \quad \text{ou} \quad \mathbf{v}_g = \hbar^{-1} \nabla_{\mathbf{k}} E(k), \quad (2.6)$$

onde

$$dE(k) = \frac{dE(k)}{dk} dk = \hbar v_g dk, \quad (2.7)$$

onde, os efeitos do cristal, como os potenciais periódicos, sobre o movimento dos elétrons estão contidos na relação de dispersão  $E(k)$ .

Uma força externa  $\mathbf{F}$  muda a energia do pacote de onda de acordo a

$$dE(k) = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v}_g dt \equiv F v_g dt. \quad (2.8)$$

Combinando as equações. 2.7 e 2.8, obtemos

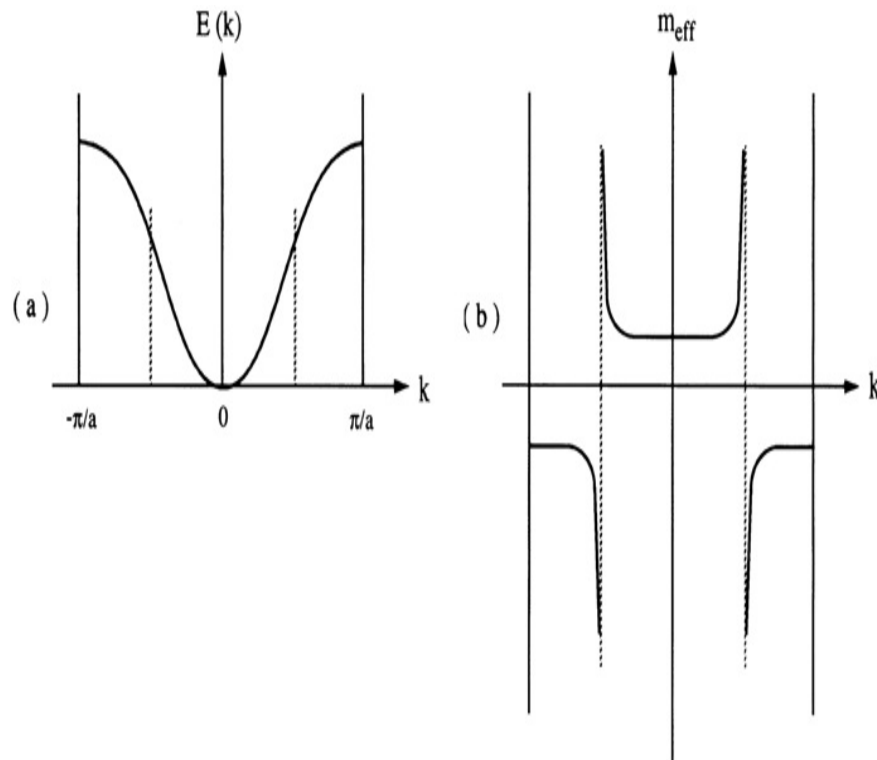


Figura 2.8: Dispersão esquemática (a) de uma banda de condução e a massa efetiva resultante (b).

Fonte: Klingshirn, 2005 [35].

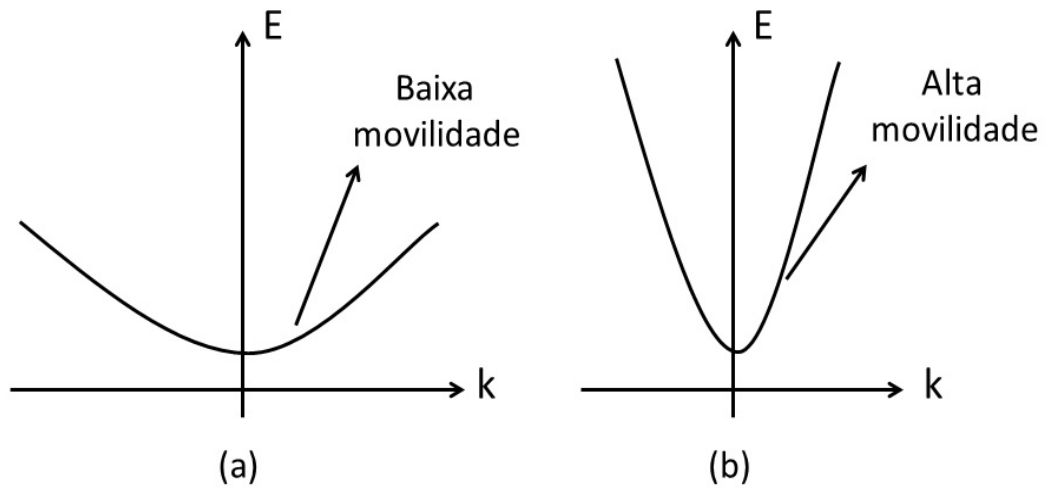


Figura 2.9: Dispersão esquemática (a) de uma banda de condução e a massa efetiva resultante (b).

Fonte: Klingshirn, 2005 [35].

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \mathbf{F} = \dot{\mathbf{p}} \quad (2.9)$$

Esta expressão corresponde à lei de movimento de Newton, mas agora para o

quase-momento  $\hbar\mathbf{k}$  dos elétrons ou buracos do cristal.

Das equações 2.6 e 2.9, obtemos a aceleração  $a$  do pacote de ondas

$$a = \frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k \partial t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} F. \quad (2.10)$$

Comparando com a forma trivial de Eq. 2.9

$$\mathbf{a} = \frac{1}{m} \mathbf{F} \quad (2.11)$$

Encontramos que o elétron e buraco do cristal se movem sob a influência de campos externos através do cristal como uma partícula com massa efetiva  $m^*$  dada por

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}; \quad i, j = x, y, z. \quad (2.12)$$

No caso de elétrons livres  $m^* = m_0$ . O lado direito da Eq. 2.12 mostra que a massa efetiva é um tensor e pode depender da direção em que o elétron ou buraco se movem.

A massa efetiva de um elétron em uma banda de energia pode ser positiva ou negativa [35, 36]: os estados de massa efetiva positiva ocorrem si a curvatura da banda é positiva ( $\partial^2 E / \partial^2 k > 0$ ), isto acontece perto da extremidade inferior de uma banda. Os estados de massa efetiva negativa ocorrem perto do topo de uma banda ( $\partial^2 E / \partial^2 k < 0$ ).

Como as bandas de semicondutores tendem a ser parabólicas na proximidade do extremo da banda, ver Fig. 2.3. Estes extremos são mais importantes para as propriedades ópticas e de transporte. As massas efetivas são constantes nestas regiões. Isto conduz à chamada aproximação de massa efetiva [35]. Assim, elétrons e buracos em um semiconductor são tratados como partículas livres, mas com uma massa efetiva dado por 2.12.

Esta massa afortunadamente, em algumas regiões é constante, o que permite a aproximação anteriormente mencionada a qual será utilizada na presente pesquisa, mas isto pode mudar como função de  $\mathbf{k}$  e volta-se negativa ou infinita, como pode-se ver na Fig. 2.8.

Quando a energia *gap*  $E_g$  é muito pequena em comparação à separação entre banda de valência e as outras bandas de energia, podemos fazer uma aplicação da teoria  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  (Kane, 1982) para encontrar a forma das bandas de condução e de valência perto de  $k = 0$ .

## 2.4 Éxcitons

Nas medições de refletância e absorção mostram-se frequentemente anomalias em energias ligeiramente menores do que a largura da banda proibida, para os quais espera-se que o cristal seja transparente. Estas anomalias são causadas pela absorção de um fóton com a criação de um par elétron-buraco. Um elétron e um buraco podem ser mantidos juntos pela atração eletrostática.

Com a absorção de um fóton podemos excitar um elétron da banda de valência à banda de condução. Da mesma forma, podemos trazer o sistema de  $N$  elétrons ao estado fundamental ao estado excitado. Para entender as propriedades ópticas do sistema eletrônico de um semicondutor, um isolante ou mesmo um metal precisamos de uma descrição dos estados excitados do problema das  $N$  partículas. Onde, uma destas excitações, em semicondutores ou aislantes, são chamados "éxcitons". Portanto, um éxciton é um par ligado elétron-buraco que pode-se mover e transportar energia, mas não transporta carga, já que é eletricamente neutro.

Em um semicondutor o éxciton pode ser formado pela excitação óptica, com uma energia maior do que a largura da banda proibida, fazendo uma transição de duas partículas; isto é, excitar um elétron à banda de condução e simultaneamente criar um buraco na banda de valência. Entretanto, nas proximidades da transição direta dos semicondutores os éxcitons podem ser instáveis em relação ao processo de recombinação. Portanto, é mais comum trabalhar com semicondutores de banda indireta, embora, todos os éxcitons são instáveis em relação ao processo de recombinação, no qual o elétron e o buraco se aniquilam mutuamente.

### 2.4.1 Tipos de éxcitons

Dos diferentes tipos de éxcitons vamos mencionar só dois, os propostos por Frenkel e Mott-Wannier: [35, 36]:

**Éxcitons de Frenkel.** É um éxciton fortemente ligado e a excitação está localizada nas proximidades de um átomo, em geral o elétron e o buraco pertencem a um mesmo átomo. Este tipo de éxciton pode ser considerado como um único átomo, mais a excitação pode passar de um átomo para outro a causa do acoplamento entre átomos vizinhos (ver Fig 2.10a).

**Éxcitons de Mott-Wannier.** Também conhecidos como éxcitons fracamente ligados, nos quais a distância entre o elétron e o buraco é grande em comparação com a constante de rede e a energia de ligação entre as duas partículas é pequena (ver Fig 2.10b).

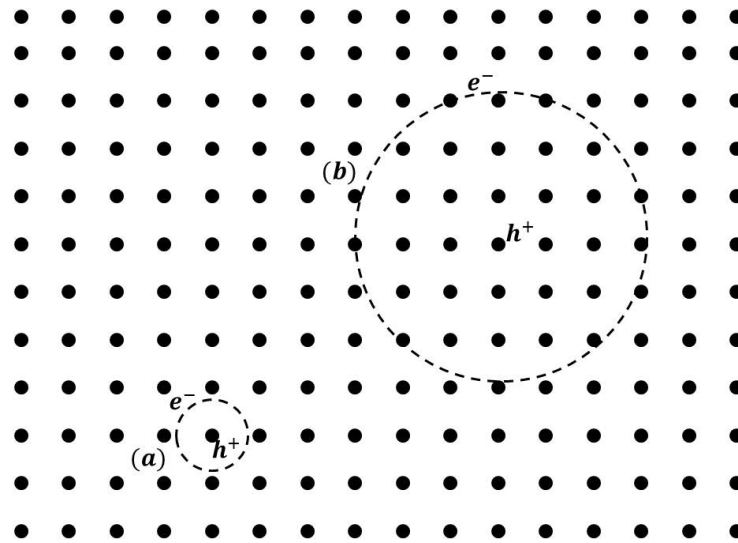


Figura 2.10: Ilustrando os casos limites de éxcitons de raio pequeno e grande. Em cada caso, há movimento interno de um elétron em torno de um buraco e o par se move através da rede como uma unidade. Embora equivalente em princípio, estes dois tipos de éxcitons devem ser tratados com técnicas diferentes porque no primeiro caso o elétron vê o buraco e os detalhes do potencial da rede, enquanto no segundo quase vê só um buraco e um potencial médio da rede. Os dois casos são encontrados em  $KBr$  e  $Cu_2O$ , respectivamente.

Fonte: Knox, 1963 [38].

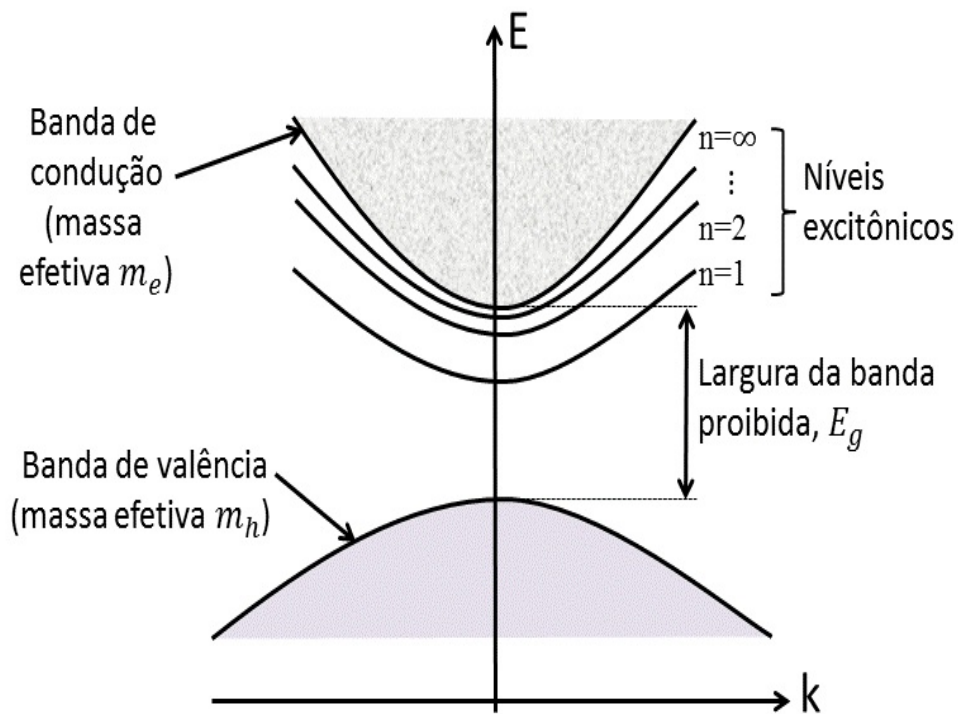
A descrição destes tipos de éxcitons é possível quando considera-se o termo de correlação coulombiana,

$$V(|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|}, \quad (2.13)$$

onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica efetiva do material. Quando a permissividade dielétrica é grande, a presença dos elétrons na banda de valência tendem a reduzir a interação coulombiana entre o elétron e o buraco, e por consequência a energia de ligação dos éxcitons é muito menor do que o átomo de hidrogênio. Tendo assim um raio maior do que a rede cristalina e portanto é um éxciton de Mott-Wannier. No outro caso, quando a permissividade dielétrica do material é muito pequena, então a interação do elétron e o buraco se volta mais forte e por isso os éxcitons tendem a ser mais pequenos e localizados, da ordem do tamanho da célula unitária, portanto estes são éxcitons de Frenkel.

## 2.5 Pontos quânticos

Com o avanço da tecnologia, nos anos 80 surgiu a possibilidade de preparar amostras de materiais semicondutores onde o movimento em uma das direções é confinado (Fig. 2.12-esquerda). Estas amostras são preparadas utilizando a técnica de crescimento epitaxial



**Figura 2.11:** Níveis de energia dos éxcitons em uma estrutura de bandas simples, em que o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução estão em  $k = 0$ . Um éxciton pode ter uma energia cinética de translação. Os éxcitons são instáveis em relação a uma reação de recombinação na qual o elétron e o buraco se aniquilam mutuamente, produzindo um fóton ou dois ou mais fônons.

Fonte: Adaptação do Kittel, 2005 [36].

por molecular bem epitaxy entre outras. Este cristal sintético que apresenta os poços quânticos é crescido camada por camada. Para produzir os poços quânticos se cresce uma heteroestrutura de dois compostos com diferentes estruturas eletrônicas. Inicialmente se cresce uma camada de composto  $A$  e em seguida uma camada fina do composto  $B$  seguida por uma camada  $A$ . A diferença no valor de *gap* entre os dois materiais produz uma modulação das bandas de energia na direção de crescimento (epitaxial) que, devido à pequena dimensão que o material possui na direção de crescimento, leva a efeitos de confinamento quântico em um sistema tipo poço potencial. Os estados eletrônicos estendidos tem natureza bidimensional e formam subbandas na direção perpendicular à direção de crescimento. O progresso de estas heteroestruturas bidimensionais e suas aplicações atraíram muitos cientistas para estudar sistemas de dimensões mais reduzidas como os fios quânticos confinados em duas dimensões e os pontos quânticos confinados em suas três dimensões. Em contraste aos poços quânticos, onde os portadores são localizados na direção perpendicular as camadas mas se movem livremente no plano da camada, em fios quânticos (Fig. 2.12-centro), os portadores são localizados em duas direções e se movem livremente ao longo do eixo do fio. Assim, sendo confinados em todas

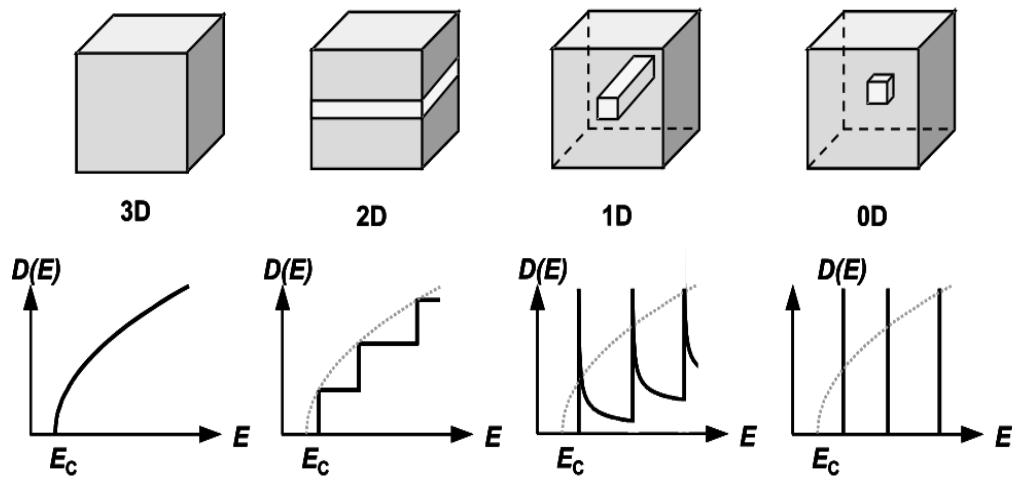


Figura 2.12: Acima: representação esquemática de uma heteroestrutura granulada, de um poço quântico, de fios quânticos e de pontos quânticos; com movimento livre de portadores de carga em  $3D$ ,  $2D$ ,  $1D$  e  $0D$ , respectivamente. Inferior: Densidade dos estados eletrônicos para o caso dado de dimensionalidade.

Fonte: Grundmann, 2002 [39].

as direções, os pontos quânticos apresentam espectros de energia totalmente discreto e portanto propriedades análogas aos átomos, por isso, são também chamados de átomos artificiais (Fig. 2.12-dereita).

Na Fig. 2.12-inferior mostra-se como a densidade de estados vai mudando ao ir aumentando o confinamento dos portadores de carga. Devido a que os pontos quânticos têm níveis de energia bem definidos; isto faz que, ao ser excitados os elétrons eles emitam radiação com frequências bem definidas no processo de voltar a seu estado fundamental. Portanto, o uso dos pontos quânticos como lasers produz lasers de alta qualidade em comparação a outros formados de heteroestruturas de menor confinamento (ver Fig. 2.13).

A redução do tamanho dos pontos quânticos faz com que os portadores de carga sofram um maior confinamento quântico, o que causa um aumento do *gap* de energia, que é a energia necessária para retirar um elétron da banda de valência para a banda de condução. Por outro lado, o princípio pelo qual os núcleos atômicos confinam aos elétrons difere qualitativamente do que rege nos pontos quânticos semicondutores. Enquanto no primeiro caso o potencial de Coulomb é responsável de que os elétrons não possam-se propagar livremente, no segundo caso o potencial de confinamento surge da diferença existente entre as estruturas eletrônicas dos semicondutores que formam a heteroestrutura.

Desta forma, os pontos quânticos se enquadram em uma nova classe de materiais estruturados artificialmente que apresentam propriedades ópticas não lineares bastante interessantes [40], podem ser utilizados na construção de lasers [41, 42] e permitem o estudo de fenômenos quânticos que não poderiam ser observados em átomos naturais. Um



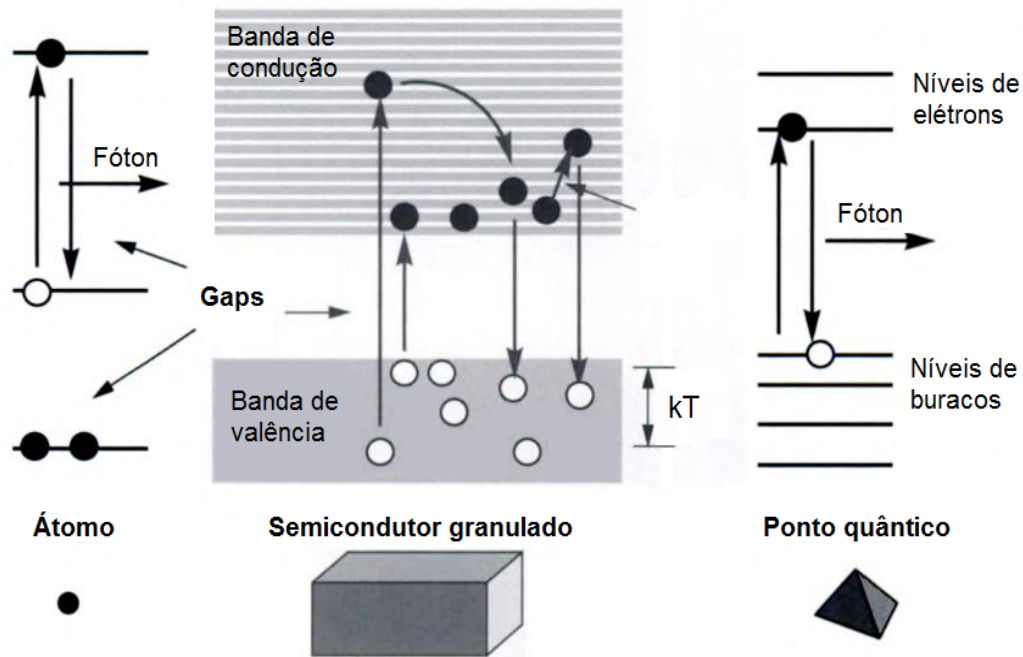


Figura 2.13: Representação esquemática dos diagramas de energia para os caso de um único átomo (esquerda), um cristal granulado (centro), e um ponto quântico (direita)

Fonte: Grundmann, 2002 [39].

ponto quântico pode conter desde um elétron até uma coleção de milhares de elétrons. No entanto, aplicando uma voltagem externa, o número de elétrons em seu interior pode variar e isto tem despertado grande interesse também no estudo de propriedades de transporte destas estruturas.

Um grande número de trabalhos mostram que os pontos quânticos apresentam o efeito de tunelamento ressonante de seus níveis quantizados de energia [43]. Isto significa que é possível controlar o transporte eletrônico através do ponto quântico permitindo que somente um único elétron seja capaz de tunelar para dentro e para fora da estrutura. A principal assinatura deste efeito é observada em medida de condutância em função da voltagem de porta aplicada ("gate-voltage") onde verifica-se a existência de máximos na condutância para certos valores de voltagem espaçados de forma aproximadamente regular. Também, estão-se realizando estudos sobre os graus de liberdade do spin dos elétrons confinados nos pontos quânticos. Quando um campo magnético externo é aplicado, o espectro eletrônico típico do ponto quântico pode mudar fortemente. Em pontos quânticos acoplados efeitos de bloqueio de Coulomb, tunelamento entre pontos vizinhos, e magnetização tem sido observados assim como a formação de um estado deslocalizado de uma única partícula. Efeito como o Fano-Rabsha tem sido reportados [44, 45]. Assim também, os pontos quânticos pode ser utilizados como filtros de spin [46, 47].

As técnicas de crescimento mais utilizadas para a obtenção de pontos quânticos são

a litografia, a química coloidal e a epitaxial. Cada uma delas apresentam uma série de vantagens e inconvenientes que condiciona o uso ou aplicação que quer-se dar. Portanto, não tem uma técnica melhor a outras. Aqui só consideraremos a técnica de crescimento por epitaxial, as outras podem ser encontradas nas referências [48].

O desenvolvimento de técnicas de crescimento por epitaxial teve como principal motivação a obtenção de cristais semicondutores de alta qualidade. Seu uso permitiu a realização de poços quânticos com propriedade ópticas de uma qualidade excepcional e, também, aprofundar no estudo das condições de crescimento de heteroestruturas. Uma pequena descrição do processo desta técnica é o seguinte: as camadas epitaxiais atuam como semente, onde a camada depositada adquire uma estrutura de rede e orientação idênticas à do substrato. Se o filme se deposita sobre um substrato com a mesma composição, o processo se conhece como homoepitaxia; caso contrário, se são diferentes, chama-se heteroepitaxia. Esta última técnica é utilizada para fabricar camadas cristalinas integradas de distintos materiais. Dentro das técnicas epitaxiais, que fazem referência a um crescimento ordenado sobre um substrato monocristalino, podemos encontrar os métodos:

***Epitaxia na fase líquida.*** Em inglês, Liquid Phase Epitaxy - LPE. Um líquido em regime de saturação está em contato com o substrato, de forma que o crescimento se realiza camada a camada.

***Epitaxia na fase vapor.*** Em inglês, Vapour Phase Epitaxy - VPE. O crescimento se produz a partir da reação na superfície de compostos orgânicos com hidruros metálicos que contêm as espécies químicas requeridas pela estrutura que será crescida. Dentro desta categoria se tem a técnica de deposição química de metalorgânicos na fase vapor (em inglês, Metalorganic Epitaxial Chemical Vapor Deposition - MOCVD), que desempenha um papel destacado no crescimento de pontos quânticos.

***Epitaxia de feixes moleculares.*** Em inglês, Molecular Beam Epitaxy - MBE. Em condições de ultra vácuo os composto que contêm as espécies químicas são evaporados em células orientadas em direção ao substrato. Controlando o tempo que as células estão abertas, entre outros parâmetros, até pode-se obter um composto que apresente uma estequiometria dada.

### 3 INTRODUÇÃO A ÓPTICA NÃO LINEAR E GERAÇÃO DE TERCEIRO HARMÔNICO

A óptica é o ramo da ciência física que estuda a interação da luz com a matéria. Quando a intensidade da luz é baixa as propriedades ópticas do material não dependem da intensidade da luz, nesse caso as ondas não interagem umas com as outras. Entretanto, se a iluminação é suficientemente intensa, então, as propriedades ópticas começam a depender da intensidade e outras características da luz, e as ondas da luz podem interagir umas com as outras e também com o meio. Este último é o campo da óptica não linear o qual dá uma visão mais profunda da estrutura da matéria.

Para efeitos ópticos não lineares de baixa ordem, as polarizações não lineares e susceptibilidades não lineares caracterizam a resposta óptica não linear dos estados estacionários de um meio e governam a propagação da onda no meio não linear. Na seção 3.1 dá-se uma breve introdução a óptica não linear e uma explicação do surgimento da polarização não linear através das abordagens clássica e quântica, nas seções 3.1.1 e 3.1.2, respectivamente. Na seção 3.2 fazendo uso de uma descrição convencional sobre a relação constitutiva entre a polarização e o campo indutor apresentamos a resposta do meio ao campo aplicado nos domínios temporal e de frequência, nas seções 3.2.1 e 3.2.2, respectivamente.

#### 3.1 Introdução a óptica não linear

A óptica não linear estuda os fenômenos que ocorrem como consequência da modificação das propriedades ópticas de um sistema material pela presença de luz e só a luz de um laser é o suficientemente intensa para modificar as propriedades ópticas de um sistema material. De fato, o descobrimento da geração de segunda ordem por Franken *et al.* [49], em 1961, deu início ao campo da óptica não linear. Isto só foi possível depois do desenvolvimento do laser e da publicação do primeiro trabalho com laser por Maiman [50], em 1960. Este ramo da ciência teve, desde seu início, um rápido desenvolvimento pela sua beleza e interesses científico e tecnológico.

Entre os fenômenos da óptica não linear destacam-se os seguintes:

- Influência de alta intensidade ( $I$ ) do campo eletromagnético de uma onda
  - no índice de refração ( $n$ ) dos materiais,
  - no coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) dos materiais e
  - na velocidade de fase ( $v_f$ ) da própria onda.

- Geração de ondas eletromagnéticas cujas frequências são combinações lineares das frequências das ondas originais.
- Alteração das propriedades de propagação de uma onda eletromagnética pela influência de uma outra.

A luz é uma onda eletromagnética formada por um campo elétrico  $\mathbf{E}$  e um campo magnético  $\mathbf{H}$ , ambos variando rapidamente no tempo. Os campos estão relacionados entre si através das equações de Maxwell da teoria eletromagnética, o que significa que uma onda óptica pode ser caracterizada definindo-se apenas seu campo elétrico.

A equação de onda deduzida das equações de Maxwell, que descreve a propagação do vetor de onda de um campo elétrico em um meio dielétrico sem magnetização macroscópica (meio sem dipolos magnéticos microscópicos), eletricamente neutro e não condutor (não existem cargas livres ou densidade de corrente), é escrita no Sistema Internacional de Unidades (SI) como [51, 52]:

$$\left[ \nabla \times \nabla \times + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t), \quad (3.1)$$

onde  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  é o campo elétrico,  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$  é a polarização induzida,  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo e  $c$  é a velocidade da luz.

Para que a descrição esteja completa, é preciso conhecer a relação entre a polarização induzida  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$  e o campo elétrico  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ . Em geral,  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$  é uma função não linear complicada de  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  que descreve totalmente a resposta do meio ao campo e, isto, é frequentemente conhecido como a equação constitutiva. No entanto, no caso linear  $\mathbf{P}$  toma uma forma simples linearizada

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E}, \quad (3.2)$$

onde  $\chi^{(1)}$  é a susceptibilidade linear.

No caso não linear,  $\mathbf{P}$  pode ser expandido em uma série de potências da intensidade do campo  $\mathbf{E}$  [51, 53, 54].

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \varepsilon_0 (\chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(2)} : \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 + \chi^{(3)} : \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 \mathbf{E}_3 + \dots) \\ &\equiv \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \dots, \end{aligned} \quad (3.3)$$

onde as quantidades  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$  são conhecidas como susceptibilidades ópticas não lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente, e  $\mathbf{P}^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} : \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2$  faz referência à

polarização não linear de segunda ordem e  $\mathbf{P}^{(3)} = \varepsilon_0 \chi^{(3)} : \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 \mathbf{E}_3$  à polarização não linear de terceira ordem.

Os termos de ordens maiores e iguais a dois da Eq. 3.3 oscilam com frequências que são combinações lineares (soma, harmônicos e diferenças) dos campos envolvidos. Desta forma atuam como novas fontes de radiação na equação de onda 3.1.

Alguns fenômenos originados pelos diferentes termos da série da Eq. 3.3 quando se aplicam campos ópticos intensos são:

1. **Primeiro termo:** fenômenos lineares ordinários como a refração e a absorção das ondas, etc.
2. **Segundo termo:** fenômenos de segunda ordem
  - geração do segundo harmônico, da soma e da diferença de frequências através da mistura de duas ondas,
  - amplificação paramétrica,
  - efeito eletro-óptico ou efeito Pockels, envolve uma mudança no índice de refração proporcional ao campo elétrico aplicado, sendo este efeito imprescindível para a modulação da luz e comutação de sinais ópticos, amplamente empregados em sistemas de comunicação óptica, etc.
3. **Terceiro termo:** fenômenos de terceira ordem
  - geração do terceiro harmônico e de outras combinações lineares através da mistura de três ondas,
  - auto-modulação de fase da onda,
  - autofocalização da onda quando esta provoca mudanças no índice de refração do material, fazendo o meio atuar como uma lente que focaliza a onda,
  - amplificação óptica,
  - conjugação defase da onda,
  - propagação de pulsos sem deformações (sólitons), etc.

Os fenômenos mencionados nesta seção ilustram que a óptica não linear oferece amplas áreas de pesquisa e de aplicações tecnológicas na construção de dispositivos.

Neste trabalho serão estudados fenômenos de terceira ordem, mais especificamente a geração de terceiro harmônico, o coeficiente de absorção não linear e o índice de refração não linear.

Para um melhor entendimento do surgimento da polarização não linear nas próximas seções explicaremos isto através de uma abordagem clássica, seção 3.1.1, usando o modelo do oscilador anarmônico; e depois, adotaremos uma abordagem quântica, seção 3.1.2, considerando um ensemble de moléculas independentes e fazermos uso do formalismo da matriz densidade e o método de expansão de perturbação.

### 3.1.1 Polarização não linear: abordagem clássica

Sendo a susceptibilidade e polarização não lineares conceitos fundamentais na óptica não linear, e para compreender melhor tais conceitos, vamos modelar a situação considerando os materiais ópticos como uma coleção neutra de partículas carregadas, elétrons e núcleos ionizados. Quando um campo eletromagnético é aplicado sobre o material, suas cargas se movem. Se o material for metálico, observaremos a geração de uma corrente elétrica. Entretanto, em um material dielétrico as cargas positivas e negativas estão ligadas de forma não rígida, de tal maneira que as nuvens eletrônicas possuem certa mobilidade, a qual depende do tipo de ligação eletrônica do material. Assim, durante a presença do campo há um deslocamento de cargas em relação às posições de equilíbrio, resultando em uma indução de momentos de dipolo microscópicos, que por sua vez originam uma polarização macroscópica no material.

No caso da luz, o campo eletromagnético oscila em torno de  $10^{13} - 10^{17}$  vezes por segundo, o que significa que os dipolos elétricos induzidos também estão oscilando em resposta ao campo aplicado [54]. O efeito do campo magnético óptico é fraco demais e será desconsiderado. Devido à massa dos núcleos ionizados serem muito maior do que a da nuvem eletrônica, suas inércias não permitem acompanhar as oscilações do campo. Sendo assim, a contribuição relevante para a oscilação dos momentos de dipolo é dada pelas nuvens eletrônicas. Estes dipolos oscilantes então transmitem radiação na frequência em que oscilam.

Os efeitos não lineares, relacionados com a parte não linear da polarização, podem ser compreendidos empregando-se o modelo do oscilador anarmônico, que é a analogia mecânica do sistema elétron-íon [55]. Neste modelo, o meio é composto por  $N$  osciladores (dipolos elétricos) anarmônicos clássicos por unidade de volume. Neste caso, o elétron de massa  $m$  e carga  $-e$  é ligado ao íon por uma mola (oscilador amortecido forçado). A posição do elétron muda em resposta ao campo elétrico segundo a equação de movimento

$$m \left[ \frac{d^2x}{dt^2} + 2\Gamma \frac{dx}{dt} + \Omega^2 x - (\xi^{(2)}x^2 + \xi^{(3)}x^3 + \dots) \right] = -eE(t), \quad (3.4)$$

onde  $x$  é o deslocamento da posição média,  $\Omega$  é a frequência de ressonância, e  $\Gamma$  é a constante de amortecimento. O termo  $-eE(t)$  representa a força exercida sobre o elétron

pelo campo aplicado que conduz as oscilações. Consideramos um campo elétrico aplicado da forma

$$E(t) = \frac{1}{2} [E_1(e^{-i\omega_1 t} + e^{i\omega_1 t}) + E_2(e^{-i\omega_2 t} + e^{i\omega_2 t})], \quad (3.5)$$

onde  $\omega_1$  e  $\omega_2$  são frequências ópticas. A equação 3.5 representa uma onda eletromagnética como a superposição de duas ondas oscilando na mesma direção.

Os termos anarmônicos  $\xi^{(2)}x^2 + \xi^{(3)}x^3 + \dots$  na Eq. 3.4 são assumidos a ser muito pequenos, portanto, isto pode ser tratado como uma perturbação na aproximação sucessiva de encontrar uma solução:

$$x = x^{(1)} + x^{(2)} + x^{(3)} + \dots \quad (3.6)$$

Pelo momento, ignoramos os termos anarmônicos na Eq. 3.4, e substituímos a Eq. 3.5 em Eq. 3.4, obtendo assim uma equação linear cuja solução é demonstrada no apêndice C e é dada por:

$$\begin{aligned} x^{(1)} &= x^{(1)}(\omega_1) + x^{(1)}(\omega_2) + c.c. \\ x^{(1)}(\omega_i) &= \frac{-eE_i}{2m} \frac{e^{-i\omega_i t}}{\Omega^2 - 2i\Gamma\omega_i - \omega_i^2}, \quad i = 1, 2 \end{aligned} \quad (3.7)$$

onde c.c. indica o conjugado complexo. Como temos  $N$  dipolos elétricos, então, a polarização elétrica induzida simplesmente é  $P = -Nex$ .

A continuação expressaremos a dependência linear da polarização  $P$  sobre o campo  $E$  em termos da susceptibilidade  $\chi^{(1)}(\omega_1)$  e  $\chi^{(1)}(\omega_2)$ . Partindo de que:

$$\begin{aligned} P^{(1)} &= -Nex^{(1)} \\ &= -Nex^{(1)}(\omega_1) - Nex^{(1)}(\omega_2) + c.c., \\ &= \frac{Ne^2 E_1}{2m} \frac{e^{-i\omega_1 t}}{\Omega^2 - 2i\Gamma\omega_1 - \omega_1^2} + \frac{Ne^2 E_2}{2m} \frac{e^{-i\omega_2 t}}{\Omega^2 - 2i\Gamma\omega_2 - \omega_2^2}(\omega_2) + c.c., \\ &= \frac{1}{2}\varepsilon_0[\chi^{(1)}(\omega_1)E_1e^{-i\omega_1 t} + \chi^{(1)}(\omega_2)E_2e^{-i\omega_2 t}] + c.c.. \end{aligned} \quad (3.8)$$

obtemos que:

$$\chi^{(1)}(\omega_i) = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{\Omega^2 - 2i\Gamma\omega_i - \omega_i^2}, \quad i = 1, 2 \quad (3.9)$$

e  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo. Portanto, os dipolos elétricos (e a polarização) oscilam na mesma frequência que o campo óptico incidente. Eles radiam no meio e modificam a forma em que as ondas se propagam.

Por outro lado, a solução de segunda ordem é obtida da Eq. 3.4 aproximando  $\xi^{(2)}x^2$  a  $\xi^{(2)}x^{(2)}$  [51]:

$$x^{(2)} = x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) + x^{(2)}(\omega_1 - \omega_2) + x^{(2)}(2\omega_1) + x^{(2)}(2\omega_2) + x^{(2)}(0) + c.c.$$

$$\begin{aligned} x^{(2)}(\omega_1 \pm \omega_2) &= \frac{-2\xi^{(2)}\left(\frac{e}{2m}\right)^2 E_1 E_2}{(\Omega^2 - 2i\Gamma\omega_1 - \omega_1^2)(\Omega^2 \mp 2i\Gamma\omega_2 - \omega_2^2)} \frac{e^{-i(\omega_1 \pm \omega_2)t}}{\Omega^2 - 2i\Gamma(\omega_1 \pm \omega_2) - (\omega_1 \pm \omega_2)^2} \\ x^{(2)}(2\omega_i) &= \frac{-\xi^{(2)}\left(\frac{e}{2m}\right)^2 E_i}{(\Omega^2 - 2i\Gamma\omega_i - \omega_i^2)^2 (\Omega^2 - 4i\Gamma\omega_i - 4\omega_i^2)} e^{-i2\omega_i t} \\ x^{(2)}(0) &= -\xi^{(2)}\left(\frac{e}{2m}\right)^2 \frac{1}{\Omega^2} \left( \frac{1}{(\Omega^2 - 2i\Gamma\omega_1 - \omega_1^2)} + \frac{1}{(\Omega^2 - 2i\Gamma\omega_2 - \omega_2^2)} \right) \end{aligned}$$

Soluções para ordens mais maiores podem ser obtidas através de iterações sucessivas. Verifica-se que as soluções da equação resultante são termos que oscilam em uma frequência ( $2\omega_1$  e  $2\omega_2$ ) e outro de frequência zero, que são responsáveis pelos fenômenos de geração de segundo harmônico e de retificação óptica, respectivamente. As componentes da polarização oscilam radiando e gerando novas ondas a  $\omega_1 \pm \omega_2$ ,  $2\omega_1$ , e  $2\omega_2$ .

O modelo de oscilador anarmônico foi usado por Bloembergen (1965) e Garste e Robinson (1966) para estimar as susceptibilidades não lineares de segundo e terceira ordem de materiais dielétricos [54].

### 3.1.2 Polarização não linear: abordagem quântica

Nesta seção consideramos nosso sistema como um ensemble de  $M$  moléculas distinguíveis, independentes e similarmente orientadas. As moléculas estão bem diluídas em um pequeno volume  $V$ , experimentando cada uma delas o mesmo campo elétrico, o qual é igual ao campo macroscópico  $\mathbf{E}(t)$  (onde a interação entre os dipolos moleculares tem sido desconsiderada). Sendo o Hamiltoniano do sistema



$$H = H_0 + H_I(t), \quad (3.10)$$

onde  $H_0$  é o Hamiltoniano no estado de equilíbrio de todo o ensemble na ausência do campo elétrico e é dado por  $H_0 = \sum_j H_j$ , onde  $H_j$  é o Hamiltoniano não perturbado da  $j$ -ésima molécula; entretanto,  $H_I(t)$  representa a perturbação introduzida pelo campo elétrico e é dado por  $H_I(t) = -\mathbf{Q} \cdot \mathbf{E}(t)$ , onde  $\mathbf{Q} = \sum_j e\mathbf{r}_j$  é o momento de dipolo de todo o ensemble, onde  $e\mathbf{r}_j$  é o momento de dipolo da  $j$ -ésima molécula.

Por outro lado, definimos  $|\psi(t)\rangle$  como a representação do estado do sistema dependente do tempo o qual descreve a evolução temporal de nosso sistema mecânico quântico, quer dizer, sua dinâmica. A função de onda normalizada representa o estado na representação de coordenadas e dado por  $\psi(\mathbf{x}, t) \equiv \langle \mathbf{x} | \psi \rangle$ , onde  $\mathbf{x}$  é um conjunto completo de coordenadas, e por normalizada entendemos que

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \int \psi^*(\mathbf{x}, t) \psi(\mathbf{x}, t) dx = 1 \quad (3.11)$$

Todas as propriedades físicas do estado podem ser derivadas da função de onda, mas esta não pode ser calculada diretamente. Portanto, as variáveis dinâmicas do sistema (quantidades físicas como coordenadas de posição, momento, energia, etc) são representadas por um operador linear. Em nosso problema,  $\mathbf{Q}$  representa o operador momento de dipolo. O processo de fazer uma medição corresponde a operar o operador momento de dipolo  $\mathbf{Q}$  sobre a função de onda  $|\psi(t)\rangle$ , e para extrair a informação específica que precisamos temos que fazer muitas medidas, por conseguinte, calculamos o valor médio de  $\mathbf{Q}$  como

$$\langle \mathbf{Q} \rangle = \langle \psi(t) | \mathbf{Q} | \psi(t) \rangle \quad (3.12)$$

Assim, a polarização macroscópica é dada por

$$\mathbf{P}(t) = V^{-1} \langle \mathbf{Q} \rangle, \quad (3.13)$$

onde as flutuações da densidade do momento de dipolo são negligenciadas considerando que o volume  $V$  tem partículas suficientes para garantir isto. Como temos só informação estatística do estado do sistema então [54, 56, 57]

$$\langle \mathbf{Q} \rangle = Tr[\rho(t)\mathbf{Q}], \quad (3.14)$$

onde  $\rho(t)$  é operador densidade, ou operador matriz densidade, e fornece uma descrição física do sistema determinando completamente a resposta; linear e não linear do sistema sob forças externas. Para saber como o operador densidade muda como função do tempo vamos usar a equação de Liouville [54, 56, 57], a qual governa a dinâmica do operador densidade, assim, temos

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\rho(t)}{dt} &= [H, \rho(t)] \\ &= [H_0 + H_I(t), \rho(t)] \\ &= [H_0, \rho(t)] + [H_I(t), \rho(t)]. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Supondo que no passado remoto ( $t \rightarrow -\infty$ ) não há forças externas e, portanto, o sistema está em equilíbrio a uma temperatura  $T$ . Assim,  $H_I(-\infty) = 0$  e  $\rho(-\infty) = \rho_0$ , onde  $\rho_0 = \exp(-H_0/kT)/Z$  é o operador densidade em equilíbrio térmico,  $k$  é a constante de Boltzmann, e  $Z = \text{Tr}[\exp(-H_0/kT)]$  é a função de partição. Na Eq. 3.15, observamos que quando  $H_I(t) = 0$ ,  $\rho_0$  satisfaz esta equação, o que pode ser demonstrado notando que  $\rho_0$  é independente do tempo  $t$ , e que pode ser expressa em séries de potência de  $H_0$ , permitindo, assim, a comutação entre  $\rho_0$  e  $H_0$ , como mostrado no apêndice C. Agora, para resolver a Eq. 3.15 quando  $H_I(t) \neq 0$  e cumprindo com a condição de contorno ( $\rho(-\infty) = \rho_0$ ), vamos expressar  $\rho(t)$  na forma de uma série de perturbações (ou seja, uma série de potências de  $H_I(t)$ ):

$$\rho(t) = \rho^{(0)} + \rho^{(1)}(t) + \rho^{(2)}(t) + \dots + \rho^{(n)}(t) + \dots, \quad (3.16)$$

onde  $\rho^{(0)} = \rho_0$ ,  $\rho^{(1)}(t)$  é linear em  $H_I(t)$ ,  $\rho^{(2)}(t)$  é quadrático em  $H_I(t)$ , e assim por diante. Também, observamos que a Eq. 3.16 deve cumprir com a condição de contorno em  $t \rightarrow -\infty$ , portanto, os termos diferentes de  $\rho_0$  na equação devem sumir no passado remoto, isto é,  $\rho^{(r)}(-\infty) = 0$  para  $\forall r \neq 0$ . Em seguida, substituindo a Eq. 3.16 na Eq. 3.15 e igualando os termos que envolvem a mesma potência de  $H_I(t)$ , obtém-se:

$$i\hbar \frac{d\rho_0}{dt} = [H_0, \rho_0] = 0 \quad (3.17)$$

$$i\hbar \frac{d\rho^{(1)}(t)}{dt} = [H_0, \rho^{(1)}(t)] + [H_I(t), \rho_0(t)] \quad (3.18)$$

$$i\hbar \frac{d\rho^{(2)}(t)}{dt} = [H_0, \rho^{(2)}(t)] + [H_I(t), \rho^{(1)}(t)] \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} & \dots \\ i\hbar \frac{d\rho^{(n)}(t)}{dt} &= [H_0, \rho^{(n)}(t)] + [H_I(t), \rho^{(n-1)}(t)] \\ & \dots \end{aligned} \quad (3.20)$$

Se  $\rho_0$  for conhecida, podemos resolver o problema em primeira ordem, sujeito à condição de contorno  $\rho^{(1)}(-\infty) = 0$  e encontrar  $\rho^{(1)}(t)$ . Assim, procedendo iterativamente, qualquer ordem pode ser encontrada.

Para resolver a Eq. 3.20 vamos introduzindo o operador evolução temporal imperturbado definido como  $|\psi(t)\rangle \equiv U(t)|\psi\rangle$ , onde o operador  $U_0(t)$  faz evoluir o estado  $|\psi\rangle$  no tempo, e é dado por [54, 56, 57]  $U_0(t) = \exp(-iH_0t/\hbar)$ . Em seguida, fazemos uso de uma técnica empregada em equações diferenciais ordinárias, assim, multiplicando a Eq. 3.20 por  $U_0(t)$  pela direita e  $U_0^*(t) = U_0(-t)$  pela esquerda, e sabendo que  $i\hbar \frac{dU(t)}{dt} = H_0U(t)$  e  $i\hbar \frac{dU(-t)}{dt} = -U(-t)H_0$ , obtemos:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \{U_0(-t)\rho^{(n)}(t)U_0(t)\} = U_0(-t)[H_I(t), \rho^{(n-1)}(t)]U_0(t) \quad (3.21)$$

Seguidamente, integrando a Eq. 3.21,

$$i\hbar U_0(-t)\rho^{(n)}(t)U_0(t) = \int_{-\infty}^t d\tau U_0(-\tau)[H_I(\tau), \rho^{(n-1)}(\tau)]U_0(\tau), \quad (3.22)$$

onde os limites de integração têm sido fixados de acordo com a condição de contorno  $\rho_0(-\infty) = 0$ . A Eq. 3.22 especifica  $\rho^{(n)}(t)$  quando  $\rho^{(n-1)}(t)$  é conhecido. Para simplificar o resultado, definimos  $H'_I(t) = U_0(-t)H_I(t)U_0(t)$ . Também, fazemos uso das propriedades do operador evolução temporal: da comutação  $[U_0(t), U_0(-t)] = 0$  e de  $U_0(t)U_0(t') = U_0(t+t')$ ; onde, se  $t' = -t$ ,  $U_0(t)U_0(-t) = 1$ . Assim, obtemos

$$U_0(-t)\rho^{(n)}(t)U_0(t) = (i\hbar)^{(-1)} \int_{-\infty}^t d\tau [H'_I(t), U_0(-\tau)\rho^{(n-1)}(\tau)U_0(\tau)] \quad (3.23)$$

Resolvendo a Eq. 3.23 para  $n = 1$ , calculamos  $U_0(-t)\rho^{(1)}(t)U_0(t)$  em função de  $\rho_0$ ;

$$U_0(-t)\rho^{(1)}(t)U_0(t) = (i\hbar)^{(-1)} \int_{-\infty}^t d\tau_1 [H'_I(\tau_1), \rho_0], \quad (3.24)$$

depois, resolvendo para  $n = 2$  e pegando o resultado da Eq. 3.24 obtemos  $U_0(-t)\rho^{(2)}(t)U_0(t)$  em função de  $\rho_0$

$$U_0(-t)\rho^{(2)}(t)U_0(t) = (i\hbar)^{(-2)} \int_{-\infty}^t d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 [H'_I(\tau_1), [H'_I(\tau_2), \rho_0]], \quad (3.25)$$

e assim em diante até encontrar  $U_0(-t)\rho^{(n)}(t)U_0(t)$  em função de  $\rho_0$ , obtemos

$$\begin{aligned} \rho^{(n)}(t) &= (i\hbar)^{(-n)} U_0(t) \int_{-\infty}^t d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \cdots \int_{-\infty}^{\tau_{n-1}} d\tau_n \\ &\quad \times [H'_I(\tau_1), [H'_I(\tau_2), \cdots [H'_I(\tau_n), \rho_0] \cdots]] U_0(-t), \end{aligned} \quad (3.26)$$

onde os fatores ao lado de  $\rho^{(n)}(t)$  têm sido removidos multiplicando ambos lados da equação por  $U_0(-t)$  pela direita e  $U_0(t)$  pela esquerda. De  $H_I = -\mathbf{Q} \cdot \mathbf{E}(t)$ ,  $H'_I = U_0(-t)H_I(t)U_0(t)$  e sendo que  $\mathbf{E}(t)$  é um vetor clássico (e portanto comuta com  $U_0(t)$ ), temos que  $H'_I(t) = \mathbf{Q}(t) \cdot \mathbf{E}(t)$ , onde  $\mathbf{Q}(t) = \sum_j \mathbf{e}_j r_j(t)$  é o momento de dipolo de todo o ensemble na representação de interação, e  $\mathbf{r}_j(t)$  é o operador momento de dipolo da  $j$ -ésima molécula no quadro de interação, portanto, temos que

$$H'_I(t) = - \sum_j \mathbf{e}_j r_j(t) \cdot \mathbf{E}(t) \quad (3.27)$$

Voltando à Eq. 3.13 e tendo em conta as equações 3.14 e 3.16, tem-se:

$$\mathbf{P}(t) = \frac{Tr[\rho^{(0)}\mathbf{Q}]}{V} + \frac{Tr[\rho^{(1)}\mathbf{Q}]}{V} + \frac{Tr[\rho^{(2)}\mathbf{Q}]}{V} + \cdots + \frac{Tr[\rho^{(n)}\mathbf{Q}]}{V} + \cdots \quad (3.28)$$

$$\equiv \mathbf{P}^{(0)}(t) + \mathbf{P}^{(1)}(t) + \mathbf{P}^{(2)}(t) + \cdots + \mathbf{P}^{(n)}(t) + \cdots, \quad (3.29)$$

onde  $\mathbf{P}^{(0)}(t) = Tr[\rho^{(0)}\mathbf{Q}]/V = Tr[\rho_0\mathbf{Q}]/V$  é um termo independente do campo  $\mathbf{E}(t)$  e pode representar a polarização estática no sistema;  $\mathbf{P}^{(1)}(t) = Tr[\rho^{(1)}\mathbf{Q}]/V$  é a polarização linear,

dependendo linearmente do campo;  $\mathbf{P}^{(2)}(t) = Tr[\rho^{(2)}\mathbf{Q}]/V$  é a polarização não linear de segunda ordem, dependendo quadraticamente do campo; e,  $\mathbf{P}^{(n)}(t) = Tr[\rho^{(n)}\mathbf{Q}]/V$  é a polarização não-linear de  $n$ -ésima ordem e depende da  $n$ -ésima potência do campo elétrico.

Lembrando que nosso ensemble está constituído de  $M$  moléculas distinguíveis e independentes, e que o momento de dipolo é dado por  $\mathbf{Q} = \sum_j e\mathbf{r}_j$ , então, temos que  $\mathbf{P}^{(n)}(t) = \sum_j Tr[\rho_j^{(n)}e\mathbf{r}_j]/V$ , onde  $\rho_j^{(n)}$  é o operador densidade de  $n$ -ésima ordem da  $j$ -ésima molécula. Também, consideramos que as moléculas estiveram orientadas de modo semelhante, no caso que foram consideradas idênticas temos que  $\mathbf{P}^{(n)}(t) = MTr[\rho_1^{(n)}e\mathbf{r}_1]/V$ , onde o traço está em termos dos operadores da molécula 1 escolhida arbitrariamente. Portanto, simplificando os resultados anteriores temos que

$$\mathbf{P}^{(n)}(t) = NTr[\rho^{(n)}e\mathbf{r}] = NeTr[\rho^{(n)}\mathbf{r}], \quad (3.30)$$

onde  $N = M/V$  é a densidade do número de moléculas e os operadores no traço agora são moleculares. Finalmente da Eq. 3.27 e Eq. 3.26 na Eq. 3.30, obtemos

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(n)}(t) = & N e^{n+1} (i\hbar)^{(-n)} \int_{-\infty}^t d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \cdots \int_{-\infty}^{\tau_{n-1}} d\tau_n Tr\{U_0(t) \\ & \times [\mathbf{r}(\tau_1) \cdot \mathbf{E}(\tau_1), [\mathbf{r}(\tau_2) \cdot \mathbf{E}(\tau_2), \cdots [\mathbf{r}(\tau_n) \cdot \mathbf{E}(\tau_n), \rho_0] \cdots ]\} U_0(-t)\mathbf{r} \} \end{aligned} \quad (3.31)$$

## 3.2 Susceptibilidade óptica não linear

Nesta seção descreveremos a resposta do meio ao campo elétrico nos domínios temporal e de frequência. Partindo da relação constitutiva baseada na função resposta no domínio temporal (na seção 3.2.1), descrevendo as propriedades e restrições do sistema, para depois encontrar na seção 3.2.2 a susceptibilidade óptica não linear com suas propriedades e restrições. No entanto, a função resposta e a susceptibilidade, ou a combinação de ambas, são utilizadas em diferentes circunstâncias, a escolha depende dos fatores como a largura de banda ou duração do pulso da luz aplicada e a rapidez de resposta do meio não linear.

Baseado nos resultados das seções 3.1.2 e 3.2.2 obteremos a geração do terceiro harmônico, no apêndice A.

### 3.2.1 Função resposta: domínio do tempo

A polarização  $\mathbf{P}(t)$  é usualmente uma função não linear complicada de  $\mathbf{E}(t)$ . No caso linear, porém,  $\mathbf{P}(t)$  toma uma forma simples linearizada. A polarização de primeiro ordem é dada por

$$\mathbf{P}^{(1)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \mathbf{T}^{(1)}(t; \tau) \cdot \mathbf{E}(\tau), \quad (3.32)$$

onde  $\mathbf{T}^{(1)}(t; \tau)$  é a um tensor de segunda ordem o qual é função de dois tempos  $t$  e  $\tau$ , sendo  $t$  o tempo da polarização  $\mathbf{P}^{(1)}$  e  $\tau$  o tempo do campo elétrico  $\mathbf{E}$ . No caso não linear, a polarização de  $n$ -ésima ordem  $\mathbf{P}^{(n)}(t)$  é proporcional à potência  $n$ -ésima do  $\mathbf{E}(t)$ , mas antes  $\mathbf{P}(t)$  é expressado em termos do tensor  $\mathbf{T}^{(n)}(t; \tau_1, \dots, \tau_n)$  de  $n + 1$ -ésima ordem como

$$\mathbf{P}^{(n)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_n \mathbf{T}^{(n)}(t; \tau_1, \dots, \tau_n) | \mathbf{E}(\tau_1) \dots \mathbf{E}(\tau_n), \quad (3.33)$$

onde  $\mathbf{P}^{(n)}(t)$  é invariante no tempo, qualquer deslocamento temporal da condução do campo elétrico simplesmente resulta em um correspondente deslocamento temporal da polarização induzida. Se trocamos  $t$  por  $t + t_0$  na Eq. 3.33, onde  $t_0$  é um tempo arbitrário, obtém-se

$$\mathbf{P}^{(n)}(t + t_0) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_n \mathbf{T}^{(n)}(t + t_0; \tau_1, \dots, \tau_n) | \mathbf{E}(\tau_1) \dots \mathbf{E}(\tau_n), \quad (3.34)$$

pelo princípio de invariância temporal,  $\mathbf{P}^{(n)}$  deve ser idêntico à polarização induzida por campos elétricos deslocados temporalmente  $\mathbf{E}(\tau_1 + t_0), \dots, \mathbf{E}(\tau_n + t_0)$ :

$$\mathbf{P}^{(n)}(t + t_0) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_n \mathbf{T}^{(n)}(t; \tau_1, \dots, \tau_n) | \mathbf{E}(\tau_1 + t_0) \dots \mathbf{E}(\tau_n + t_0) \quad (3.35)$$

Fazendo  $\tau_1 \rightarrow \tau'_1 - t_0, \dots, \tau_n \rightarrow \tau'_n - t_0$ ; obtemos

$$\mathbf{P}^{(n)}(t + t_0) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_n \mathbf{T}^{(n)}(t; \tau'_1 - t_0, \dots, \tau'_n - t_0) | \mathbf{E}(\tau'_1) \dots \mathbf{E}(\tau'_n) \quad (3.36)$$

Trocando  $\tau'_1 \rightarrow \tau_1, \dots, \tau'_n \rightarrow \tau_n$ ; obtem-se

$$\mathbf{P}^{(n)}(t + t_0) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_n \mathbf{T}^{(n)}(t; \tau_1 - t_0, \dots, \tau_n - t_0) | \mathbf{E}(\tau_1) \dots \mathbf{E}(\tau_n) \quad (3.37)$$

Agora, trocamos  $t \rightarrow 0$  e  $t_0 \rightarrow t$  na Eq. 3.37 e obtemos

$$\mathbf{P}^{(n)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_n \mathbf{T}^{(n)}(0; \tau_1 - t, \dots, \tau_n - t) | \mathbf{E}(\tau_1) \dots \mathbf{E}(\tau_n) \quad (3.38)$$

Deste processo, concluímos que

$$\mathbf{T}^{(n)}(t; \tau_1, \dots, \tau_n) = \mathbf{T}^{(n)}(0; \tau_1 - t, \dots, \tau_n - t) \equiv \mathbf{R}^{(n)}(t - \tau_1, \dots, t - \tau_n), \quad (3.39)$$

onde  $\mathbf{R}^{(n)}$  é a função resposta da polarização  $n$ -ésima ordem do meio, o qual, só tem dependência da diferença dos tempos  $\tau - t$ , onde  $\tau$  é o tempo do campo elétrico  $\mathbf{E}$  e  $t$  é o tempo da polarização  $\mathbf{P}^{(n)}$ .

Restrições sobre  $\mathbf{R}^{(n)}$ :

1. **Condição de causalidade.** Implica que, se algum tempo  $\tau_i$  é menor que zero ( $\tau_i < 0$ , para  $i = 1, \dots, n$ ) então  $\mathbf{R}^{(n)}(\tau_1, \dots, \tau_n) \rightarrow 0$ , para garantir que  $\mathbf{P}^{(n)}(t)$  dependa só dos valores do campo depois do tempo  $t$ .
2. **Condição de realidade.** Desde que, tanto os campos elétricos ( $\mathbf{E}(\tau_i)$ ,  $i = 1, \dots, n$ ) e a polarização ( $\mathbf{P}^{(n)}(t)$ ) são reais, então, a função de resposta ( $\mathbf{R}^{(n)}(\tau_1, \dots, \tau_n)$ ) também deve ser real.

Das equações 3.33 e 3.39, obtemos

$$\mathbf{P}^{(n)}(\mathbf{t}) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_n \mathbf{R}^{(n)}(\mathbf{t} - \tau_1, \dots, \mathbf{t} - \tau_n) | \mathbf{E}(\tau_1) \dots \mathbf{E}(\tau_n), \quad (3.40)$$

o qual é equivalente a

$$\mathbf{P}^{(n)}(\mathbf{t}) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_n \mathbf{R}^{(n)}(\tau_1, \dots, \tau_n) | \mathbf{E}(\mathbf{t} - \tau_1) \dots \mathbf{E}(\mathbf{t} - \tau_n) \quad (3.41)$$

### 3.2.2 Domínio da frequência: tensor susceptibilidade

Na seção anterior as relações entre a polarização e o campo foram descritas como funções do tempo. Mas fazendo uso da transformada de Fourier é possível descrever esta relação no domínio das frequências. Portanto, o tensor susceptibilidade surge quando o campo elétrico  $\mathbf{E}(t)$  é expressa em termos de sua transformada de Fourier  $\mathbf{E}(\omega)$  através da integral de identidade de Fourier:

$$\mathbf{E}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \mathbf{E}(\omega) \exp(-i\omega t), \quad (3.42)$$

onde

$$\mathbf{E}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \mathbf{E}(\tau) \exp(i\omega\tau) \quad (3.43)$$

considerando isto, na Eq. 3.41 obtemos a polarização não linear de  $n$ -ésima ordem  $\mathbf{P}^{(n)}(t)$  da forma

$$\mathbf{P}^{(n)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_n \chi^{(n)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_n) | \mathbf{E}(\omega_1) \dots \mathbf{E}(\omega_n) \exp(-i\omega_\sigma t), \quad (3.44)$$

onde

$$\chi^{(n)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_n) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_n \mathbf{R}^{(n)}(\tau_1, \dots, \tau_n) \exp(i \sum_j \omega_j \tau_j) \quad (3.45)$$

é a susceptibilidade óptica não linear de  $n$ -ésima ordem e  $\omega_\sigma = \omega_1 + \dots + \omega_n$ .

A susceptibilidade  $\chi^{(n)}$  está sujeito às restrições de:

1. **Condição de causalidade.** Implicando que  $\chi^{(n)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_n)$  é analítica quando todas as frequências se encontram no semi-plano superior.
2. **Condição de realidade.** Esta condição é generalizada para

$$[\chi^{(n)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_n)]^* = \chi^{(n)}(\omega_\sigma^*; -\omega_1^*, \dots, -\omega_n^*) \quad (3.46)$$

A propriedade de simetria de perturbação implica que  $\chi_{\mu\alpha_1\dots\alpha_n}^{(n)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_n)$  é invariante para todas as  $n!$  permutações dos  $n$  pares  $(\alpha_i; \omega_i), \dots, (\alpha_n; \omega_n)$ ; onde  $\alpha_i$  indica a direção do campo  $\mathbf{E}(\omega_i)$  para  $i = 1, \dots, n$ , e  $\mu$  indica a direção da polarização  $\mathbf{P}^{(n)}$ .

### 3.3 Índice de refração e coeficiente de absorção

A continuação mostraremos como calcular o índice de refração e o coeficiente de absorção lineares.

A equação do vetor de onda do campo elétrico 3.1, nas mesmas condições (é dizer, um meio sem dipolos magnéticos microscópicos e sem cargas livres ou densidade de



corrente), pode ser transformada ao domínio de frequências expressando  $\mathbf{E}(\mathbf{t})$  e  $\mathbf{P}(\mathbf{t})$  em termos de sua transformadas de Fourier, obtendo:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\omega) = \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}(\omega) + \mu_0 \omega^2 \mathbf{P}(\omega). \quad (3.47)$$

Fazendo uso da relação constitutiva  $\mathbf{P}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(-\omega; \omega) \cdot \mathbf{E}(\omega)$  na Eq. 3.47, obtemos

$$\nabla^2 \mathbf{E}(\omega) = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega) \mathbf{E}(\omega), \quad (3.48)$$

onde o tensor dielétrico é definido como

$$\varepsilon(\omega) = \mathbf{1} + \chi^{(1)}(-\omega; \omega) \quad (3.49)$$

Por outro lado, as soluções da Eq. 3.47 são da forma  $\mathbf{E}(\omega) = \hat{\mathbf{E}}(\omega) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$ , onde  $\mathbf{k}$  é o vetor de onda dado por  $\mathbf{k} = (\omega \mathbf{n}/c) \mathbf{s}$ ; onde  $\mathbf{s}$  é o vetor unitário real na direção de propagação. Também temos que  $\omega/k = v_f$  é a velocidade de fase e  $\tilde{n} = c/v_f$  é o índice de refração o qual é uma medida de quanto a velocidade da luz é reduzida no interior do meio.

Sendo  $\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\omega) = -\nabla^2 \mathbf{E}(\omega)$  na Eq. 3.47 e considerando o campo elétrico só na direção  $z$ , temos

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega). \quad (3.50)$$

Assim temos que

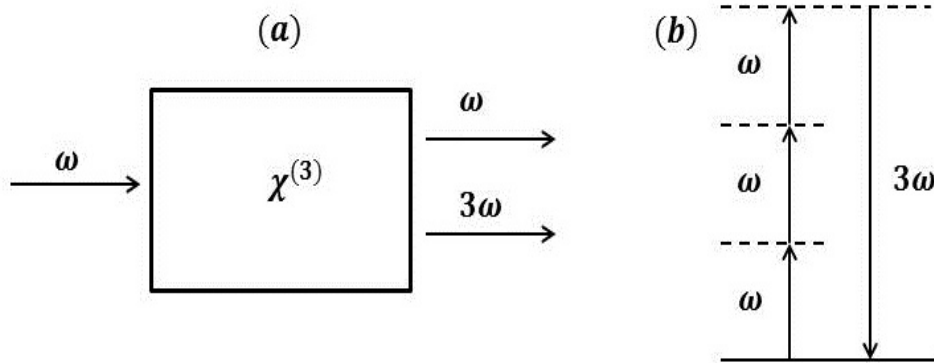
$$\tilde{n}(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} = \sqrt{1 + \chi^{(1)}(\omega)} \cong 1 + \chi^{(1)}(\omega), \quad (3.51)$$

considerando que o meio está suficientemente diluído (é dizer,  $N$  muito pequeno), assim temos que  $\chi^{(1)}(\omega) \ll 1$ . Assim, considerando esta expressão válida e ignorando as correções do campo local.

Por outro lado, a intensidade  $I = (\varepsilon_0 n c / 2) |\mathbf{E}(\omega)|^2$  desta onda muda com a posição no meio de acordo a

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z}, \quad (3.52)$$

onde o coeficiente de absorção  $\alpha$  é dado por



**Figura 3.1: Geração de terceiro harmônico. (a) Geometria de interação. (b) Descrição do nível de energia.**

Fonte: Boyd, 2008 [53].

$$\alpha = 2\kappa\omega/c, \quad (3.53)$$

e temos definido as partes real e imaginária do índice de refração como  $\tilde{n}(\omega) = n + i\kappa$ . Através da Eq. 3.51 podemos apresentar o coeficiente de absorção em termos da susceptibilidade como

$$\alpha = 2\Im\chi^{(1)}\omega/c, \quad (3.54)$$

onde  $\chi^{(1)} = \Re\chi^{(1)} + i\Im\chi^{(1)}$ . Ambas partes real e imaginária da susceptibilidade estão relacionadas pelas relações de Kramers-Kronig [53, 54]:

$$\Re\chi^{(1)}(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Im\chi^{(1)}(\omega')d\omega'}{\omega' - \omega}, \quad (3.55)$$

$$\Im\chi^{(1)}(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Re\chi^{(1)}(\omega')d\omega'}{\omega' - \omega}. \quad (3.56)$$

Portanto, calculando o coeficiente de absorção podemos calcular o índice de refração, e viceversa. Sendo mais fácil de medir experimentalmente o espectro de absorção que o índice de refração dependente da frequência, podemos fazer uso da Eq. 3.55 para seu cálculo.

### 3.4 Geração de terceiro harmônico

O processo de geração de terceiro harmônico (em inglês Third Harmonic Generation, THG) consiste de geração de luz laser com a frequência tripla (um terço do comprimento

de onda) do feixe original de excitação: isto é, três fótons tornam-se um único fóton com tripla frequência. Uma simples descrição da THG é mostrada na Fig. 3.1a. Para acontecer isto três ondas tem que interagir simultaneamente num certo meio, isto é, têm que satisfazer a condição de casamento de fase, o meio para a excitação produzida (ver Fig. 3.1b).

## 4 MODELO E RESULTADOS

Na seguinte seção 4.1, apresentaremos o modelo do Hamiltoniano para um par acoplado elétron-buraco confinado por um potencial semi-parabólico em um ponto quântico unidimensional e apresentaremos o formalismo principal utilizado para calcular a susceptibilidade óptica não linear de terceira ordem, mais especificamente a geração de terceiro harmônico. Na seção 4.2 apresentamos e discutimos os resultados obtidos.

### 4.1 Modelo e formalismo

Na aproximação de massa efetiva, o Hamiltoniano excitônico em um ponto quântico unidimensional confinado por um potencial pode ser escrito como [17–19]

$$H = \frac{p_e^2}{2m_e^*} + \frac{p_h^2}{2m_h^*} + V_0^e(x_e) + V_0^h(x_h) - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon|x_e - x_h|}, \quad (4.1)$$

onde o subíndice  $e$  e  $h$  referem-se ao elétron e ao buraco, respectivamente.  $m_e^*$  e  $m_h^*$  representam as massas efetivas e  $\varepsilon$  é a permissividade do material semiconductor. O potencial de confinamento  $V_0$  será considerado a ser um potencial semi-parabólico com a mesma frequência de oscilação ( $\omega_0$ ) para o elétron e buraco.

$$V_0^i(x_i) = \begin{cases} \frac{1}{2}m_i^*\omega_0^2x_i^2, & x_i > 0, \\ \infty, & x_i \leq 0. \end{cases} \quad (i = e, h). \quad (4.2)$$

O Hamiltoniano acima pode ser reescrito usando as coordenadas do centro de massa  $X = (m_e^*x_e + m_h^*x_h)/(m_e^* + m_h^*)$  e as coordenadas relativas  $x = x_e - x_h$  como

$$H = H_X + H_x, \quad (4.3)$$

onde

$$H_X = \frac{P^2}{2M} + \frac{M\omega_0^2X^2}{2}, \quad (4.4)$$

$$H_x = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega_0^2x^2}{2} - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon|x|}, \quad (4.5)$$

e  $M = m_e^* + m_h^*$ ,  $1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$  ( $\mu$  é a massa reduzida do par elétron-buraco).  $P$  e  $p$  são o momento do centro de massa e movimento relativo, respectivamente. Portanto, da Eq. 4.3 a função de onda que representa todo o sistema é definido como

$$\Psi(x_e, x_h) = \Phi(X)\Phi(x). \quad (4.6)$$

Também, a energia total do sistema é

$$E = E_X + E_x \quad (4.7)$$

O operador Hamiltoniano associado com o movimento do centro de massa é o de um oscilador harmônico restringido a  $X > 0$ , para os quais as auto-estados como as auto-energias associadas são analiticamente conhecidas (ver apêndice B) [17, 58–60]

$$\Phi(X) = N_l \exp(-a^2 X^2/2) H_{2l+1}(aX), \quad (4.8)$$

$$E_X = \left(2l + \frac{3}{2}\right) \hbar\omega_0, \quad (l = 0, 1, 2, \dots), \quad (4.9)$$

onde  $a = \sqrt{M\omega_0/\hbar}$ ,  $N_l = [\sqrt{\pi}2^{2l}(2l+1)!/a]^{-1/2}$ . Aqui,  $H_{2l+1}$  são polinômios de Hermite da ordem  $2l+1$ . As soluções ímpares do oscilador harmônico estão irrestritas.

Em relação ao movimento relativo elétron-buraco, suas auto-funções e auto-energias são dadas pela equação

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\mu\omega_0^2 x^2}{2} - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon|x|} \right] \Phi(x) = E_x \Phi(x), \quad (4.10)$$

a qual é uma equação de Schrödinger independente do tempo que tem solução não analítica para todo o Hamiltoniano. Esta equação em termos do comprimento de escala típica das oscilações  $L = \sqrt{\hbar/\mu\omega_0}$  (usado como comprimento de confinamento característico) e o raio efetivo de Bohr do par elétron-buraco ( $a_0 = 4\pi\varepsilon\hbar^2/\mu q^2$ ), pode ser colocado na forma

$$\left[ -\frac{\partial^2}{\partial u^2} + u^2 - \frac{2\beta}{|u|} \right] \Phi(u) = \frac{2E}{\hbar\omega_0} \Phi(u), \quad (4.11)$$

onde  $u = x/L$ , e  $\beta = L/a_0$  é o parâmetro de confinamento.

A continuação, resolvemos numericamente a equação anterior de Schrödinger discretizando a coordenada adimensional  $u$  em um número muito grande de pontos. Na prática, consideramos um valor máximo  $x_{max}$  muito maior do que o comprimento de confinamento característico e dividimos este segmento em um grande número  $N$  de pontos igualmente espaçados. Usando uma aproximação padrão de diferenças finitas, a equação discreta

resultante é encontrado a ser

$$-\Phi_{j+1} - \Phi_{j-1} + \left[ 2 + j^2 S^4 - \frac{2\beta S}{j} \right] \Phi_j = \frac{2ES^2}{\hbar\omega_0} \Phi_j, \quad (4.12)$$

onde  $j = 1, 2, \dots, N$  e  $S = u_{max}/N$  é o tamanho do passo unidimensional ( $u_{max} = x_{max}/L$ ). A diagonalização direta de uma matriz numérica fornece a solução discretizada para suas auto-funções e suas respectivas auto-energias. Tem sido mostrado que este procedimento dá resultados muito precisos para os estados de nível mais baixos sempre que o passo de discretização  $x_{max}/N$  seja muito menor do que o comprimento das escalas  $L$  e  $a_0$  [7, 8].

Neste trabalho estamos interessados em calcular a contribuição das transições excitônicas na resposta não linear a um campo de radiação óptica de frequência  $\omega$ . Em particular, consideraremos o processo de geração de terceiro harmônico onde o sistema absorve três fótons do campo de radiação e emite um único fóton de frequência  $3\omega$ . Dentro do formalismo perturbativo da matriz densidade e considerando os primeiros quatro níveis, a susceptibilidade óptica não linear de terceira ordem, mais precisamente a geração de terceiro harmônico, é dado por  $\chi^{(3)}(3\omega) = A\tilde{\chi}^{(3)}$ , onde  $A = q^4 N L^4 / \varepsilon_0 (\hbar\omega_0)^3$  e  $\tilde{\chi}^{(3)}(3\omega)$  é uma susceptibilidade adimensional dada por [51, 53, 54] e demonstrado no apêndice A.

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}^{(3)}(3\omega) = & M_{01}M_{12}M_{23}M_{30} \times [f_1^-(\omega)f_2^-(\omega)f_3^-(\omega) + f_1^-(\omega)f_2^-(\omega)g_3(\omega) \\ & + f_1^-(\omega)f_2^+(\omega)g_3(\omega) + g_1(\omega)f_2^+(\omega)g_3(\omega)] \end{aligned} \quad (4.13)$$

com

$$M_{nm} = \langle \Phi_m | u | \Phi_n \rangle \quad (4.14)$$

$$f_n^\pm(\omega) = \omega_0 \pm n\omega - i\Gamma_{n0} \quad (4.15)$$

$$g_n(\omega) = \omega_0 + 3\omega/n - i\Gamma_{n0}. \quad (4.16)$$

Aqui  $|\Phi_n\rangle = \sum_j \Phi_j^n |j\rangle$  é o auto-vetor correspondente ao  $n$ -ésimo auto-estado.  $\Gamma_{n0}$  é a largura de linha associado com a transição entre os estados  $n$ -ésimo e fundamental, e  $\omega_{n0} = (E_n - E_0)/\hbar$ . O primeiro termo da Eq. 3.9 predomina sob uma condição de ressonância tripla. Neste modelo, esta condição é atingida no regime confinamento forte. Os outros três termos podem tornar-se relevantes no regime de confinamento mais fraco para o qual não se prevê ressonância tripla.

A contribuição da geração de terceiro harmônico ao índice de refração não linear e ao coeficiente de absorção não linear podem ser obtidos facilmente a partir da susceptibilidade

não linear como [51, 53, 54]

$$n_2(\omega) = \frac{3\Re\chi^{(3)}(3\omega)}{4\varepsilon_0 n_0^2 c}, \quad (4.17)$$

e

$$\alpha_2(\omega) = \frac{3\omega\Im\chi^{(3)}(3\omega)}{2\varepsilon_0 n_0^2 c^2}, \quad (4.18)$$

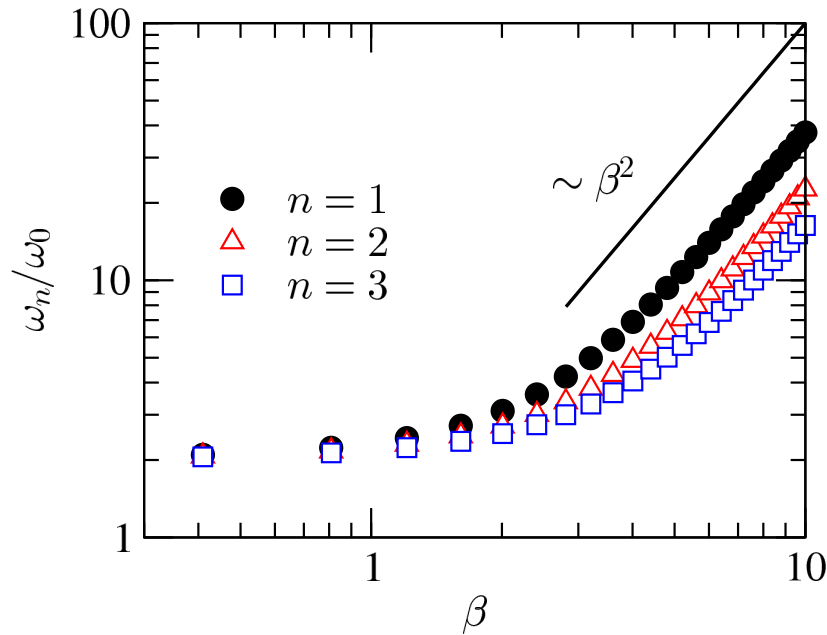
onde  $\varepsilon_0$  é a permissividade no vácuo,  $n_0$  é o índice de refração linear do material, e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo. Estes coeficientes não lineares também podem ser escritos em termos de quantidades adimensionais como  $n_2(\omega) = (A/\varepsilon_0 n_0^2 c)\tilde{n}_2$  e  $\alpha_2(\omega) = (A\omega_0/\varepsilon_0 n_0^2 c^2)\tilde{\alpha}_2$ .

## 4.2 Resultados

Nesta seção mostraremos os resultados numéricos que foram tomados através da diagonalização direta do Hamiltoniano adimensional com  $0 < u = x/L < 10$  discretizado sobre  $10^3$  segmentos. Verificamos que os valores obtidos das auto-energias e as correspondentes auto-funções para o limite de confinamento extremo estão em excelente acordo com os resultados exatos para um oscilador harmônico puro, pelo menos para os primeiros auto-estados necessários para avaliar a susceptibilidade de terceiro harmônico. Nos resultados é usado um valor típico para a largura de linha das transições  $\Gamma_{n0} = \Gamma_0 = 0.1\omega_0$ . Principalmente é explorado a influência do confinamento semi-parabólico e a interação de Coulomb sob a susceptibilidade de terceiro harmônico e as correspondentes mudanças no índice de refração e coeficiente de absorção.

### 4.2.1 Auto-energias mais baixas

As propriedades ópticas não lineares são fortemente dependentes da distribuição dos níveis de energia. No regime de confinamento forte,  $\beta \ll 1$ , onde a energia do potencial de confinamento é maior que a energia Coulombiana, a interação Coulombiana elétron-buraco é desconsiderada resultando em uma equação tipo 4.4 com soluções tipo eq. 4.8 e 4.9, conseqüentemente, a uniformidade entre os níveis de energia resultante do potencial de confinamento semi-parabólico leva a múltiplas ressonâncias e a grandes não linearidades. Quando o efeito do confinamento torna-se fraco, a uniformidade dos espaçamentos entre os níveis de energia se quebra devido a que a interação de Coulomb



**Figura 4.1:** Frequências de ressonância normalizadas ( $\omega_n/\omega_0$ ) como função do coeficiente de confinamento  $\beta = L/a_0$  para os primeiros três estados excitados. O colapso das curvas para  $\beta \ll 1$  indica a uniformidade da distribuição do espaçamento entre os níveis no regime de confinamento forte. A divisão das curvas quando  $\beta$  incrementa sinaliza a não-uniformidade do espaçamento entre níveis. A dependência sobre  $\beta^2$  é típico dos estados hidrogenoides.

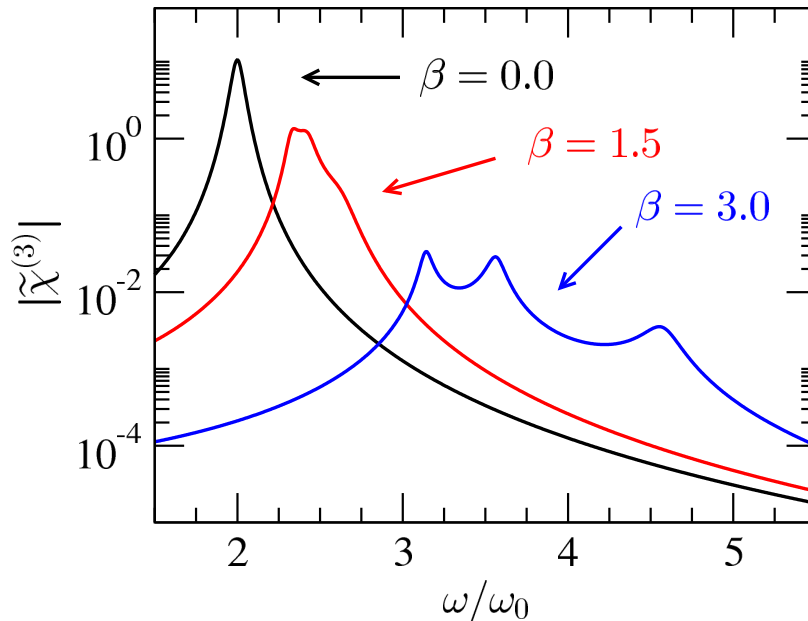
Fonte: J.E.Q. Bautista, 2012 [61].

entra em jogo. Para processos de geração de terceiro harmônico, espera-se aparecer ressonâncias perto da frequência de radiação  $\omega_1 = E_{10}/\hbar = \omega_{10}$ ,  $\omega_2 = E_{20}/2\hbar = \omega_{20}/2$ , e  $\omega_3 = E_{30}/3\hbar = \omega_{30}/3$ . Na Fig. 4.1 traçamos  $\omega_n$  (em unidades de  $\omega_0$ ) como uma função do parâmetro de confinamento  $\beta$ . No limite de confinamento forte ( $\beta \rightarrow 0$ ) todas as curvas colapsam levando a uma ressonância múltipla, que é consistente com o espaçamento uniforme entre os níveis do potencial do oscilador harmônico puro, neste caso,  $\omega_i = (E_i - E_0)/i\hbar = (2i + 3/2 - 3/2)\hbar\omega_0/i\hbar = 2\omega_0$  para  $i = 1, 2, 3$ . Quando o confinamento é enfraquecido e a interação Coulombiana volta-se efetiva, os níveis de energia sofrem mudanças distintas e a condição de ressonância múltipla é perdida. Notamos que a frequência de ressonância originária da transição entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado adquire uma forte mudança do que aquelas provenientes de transições a estados mais excitados. Estas frequência crescem como  $\beta^2$  no regime de confinamento fraco ( $\beta \gg 1$ ), como esperado para os níveis de energia do tipo hidrogenoide que são proporcionais a  $(1/a_0)^2$ .

#### 4.2.2 Susceptibilidade de terceiro harmônico

Para calcular a contribuição da geração de terceiro harmônico à susceptibilidade óptica não linear, determinamos os correspondentes elementos da matriz dipolo das auto-





**Figura 4.2:** Espectro da susceptibilidade de terceiro harmônico ( $|\tilde{\chi}^{(3)}(3\omega)|$ ) como função da frequência de radiação  $\omega/\omega_0$  para diferentes regimes de confinamento ( $\beta = L/a_0 = 0, 1.5, 3$ ). No regime de confinamento extremo, o espaçamento uniforme entre níveis conduz a uma condição de ressonância tripla com uma não linearidade muito grande. Quando o confinamento é enfraquecido, a uniformidade dos espaçamentos entre os níveis quebra-se resultando no surgimento de novos picos de ressonância mas com susceptibilidade não linear reduzida.

Fonte: J.E.Q. Bautista, 2012 [61].

funções obtidas numericamente do Hamiltoniano discretizado. Uma vez que a condição de ressonância tripla é perdida para valores finitos de  $\beta$ , considerados os quatro termos na Eq. 4.13 para incluir todas as contribuições a este processo não linear. Na Fig. 4.2 mostra-se o espectro da susceptibilidade de terceiro harmônico adimensional  $|\tilde{\chi}^{(3)}|$  para três casos de regimes de confinamento representativos. Para  $\beta = 0$  (confinamento forte) alcança-se a condição de ressonância tripla. Neste regime, a susceptibilidade não linear descreve a ressonância pronunciada em uma frequência de radiação  $\omega = 2\omega_0$ , como foi apresentada previamente na literatura [17–19]. No regime de confinamento intermédio (aqui representados pelo caso de  $\beta = L/a_0 = 1.5$ ) a perda da condição de ressonância tripla começa a tornar-se evidente. A estrutura de um único pico da susceptibilidade quebra-se enquanto a frequência de ressonância é deslocada para valores maiores que  $2\omega_0$ . Este quadro é consistente com a tendência mostrada na Fig. 4.1. No regime de confinamento fraco,  $\beta = 3$ , a diferença entre as frequências de ressonância é maior do que a largura de linha típica  $\Gamma_0$ . Neste caso, os três picos tornam-se bem distinguíveis.

A susceptibilidade para as frequências de ressonância diminui à medida que se afasta do regime de confinamento forte. O valor do pico da susceptibilidade de terceira ordem adimensional é mostrado na Fig. 4.3 como uma função do parâmetro de confinamento  $\beta$ . Notar que apenas um pico está presente no regime de confinamento forte porque a condição

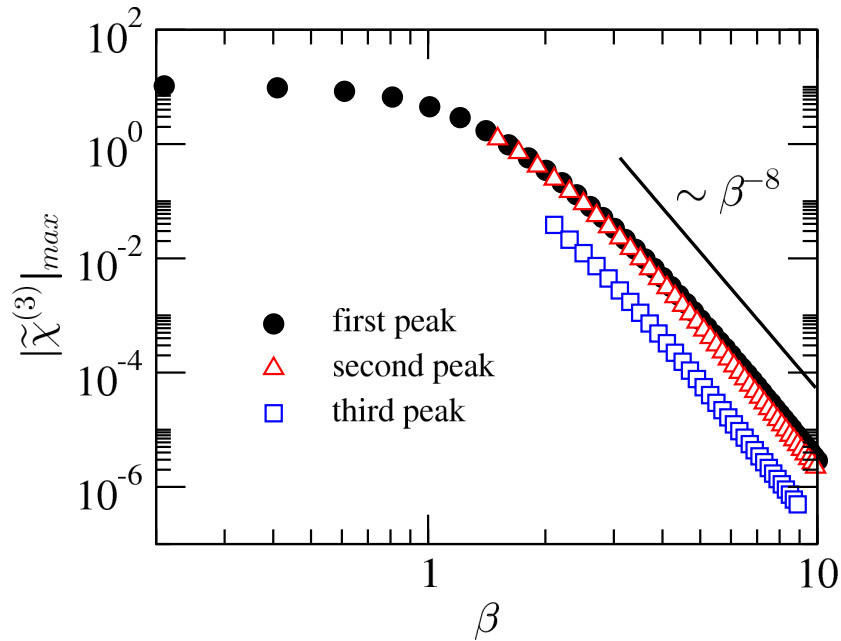


Figura 4.3: Valores dos picos da geração de terceiro harmônico adimensional como função do coeficiente de confinamento  $\beta = L/a_0$ . No regime de confinamento forte há um único pico devido à quase condição de ressonância tripla. No regime de confinamento intermédio surge uma estrutura de dobre pico com susceptibilidades não lineares semelhantes. No regime de confinamento fraco, um terceiro pico com susceptibilidade de terceira ordem muito menor também está presente. O coeficiente não linear diminui fortemente quando o confinamento é enfraquecido. O decaimento  $1/\beta^8$  é consistente com o caráter hidrogenoide dos auto-estados no regime de confinamento fraco.

Fonte: J.E.Q. Bautista, 2012 [61].

de ressonância tripla é quase alcançado e a diferença entre as frequências de ressonância é menor do que a largura de linha. Uma estrutura de dois picos aparece no regime de confinamento intermédio antes da separação final dos três picos de ressonância. Note-se que os valores dos picos decai fortemente com  $\beta$  no regime de confinamento fraco. Isto é devido ao caráter hidrogenoide das auto-funções quando o potencial de confinamento torna-se desprezível. Neste caso, os elementos da matriz dipolo são da ordem de  $a_0$  enquanto os auto-valores de energia escalam como  $1/a_0^2$ . Quando a susceptibilidade de terceira ordem envolve quatro elementos da matriz dipolo e dois termos do denominador tornam-se fora de ressonância, seus valores de pico devem escalar como  $a_0^8$ . A linha reta traçada na Fig. 4.3 corresponde à lei de escala  $1/\beta^8$  e razoavelmente representa a dependência da susceptibilidade sobre o parâmetro de confinamento.

#### 4.2.3 Índice de refração e coeficiente de absorção não lineares

A parte real e imaginária da susceptibilidade de terceira ordem complexa traz informações em relação aos correspondentes índice de refração e coeficiente de absorção

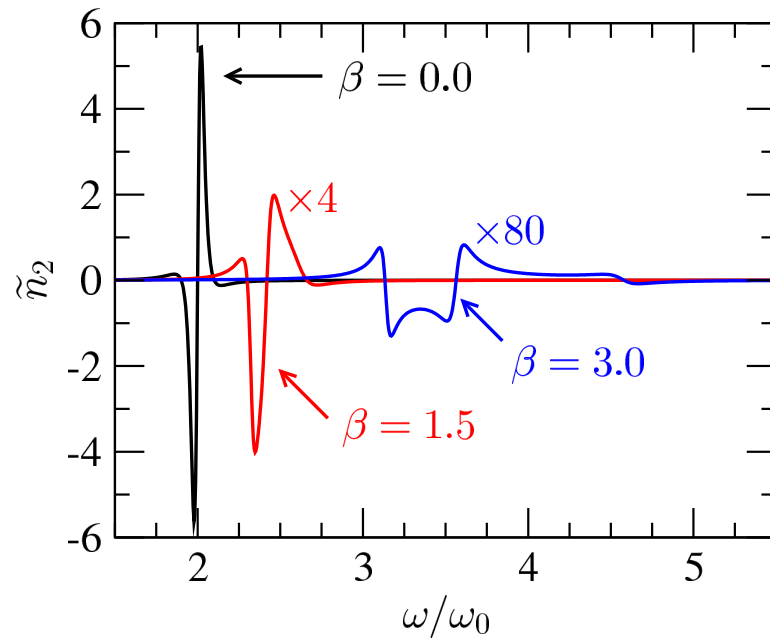


Figura 4.4: Espectro do índice de refração não linear adimensional  $\tilde{n}_2$  devido ao processo de geração de terceiro harmônico e distintos regimes de confinamento. O surgimento de múltiplas estruturas pico-vale e o decrescimento de  $\tilde{n}_2$  quando o confinamento é enfraquecido reflete a quebra da condição de ressonância tripla quando surge o caráter hidrogenoide dos auto-estados do éxciton.

Fonte: J.E.Q. Bautista, 2012 [61].

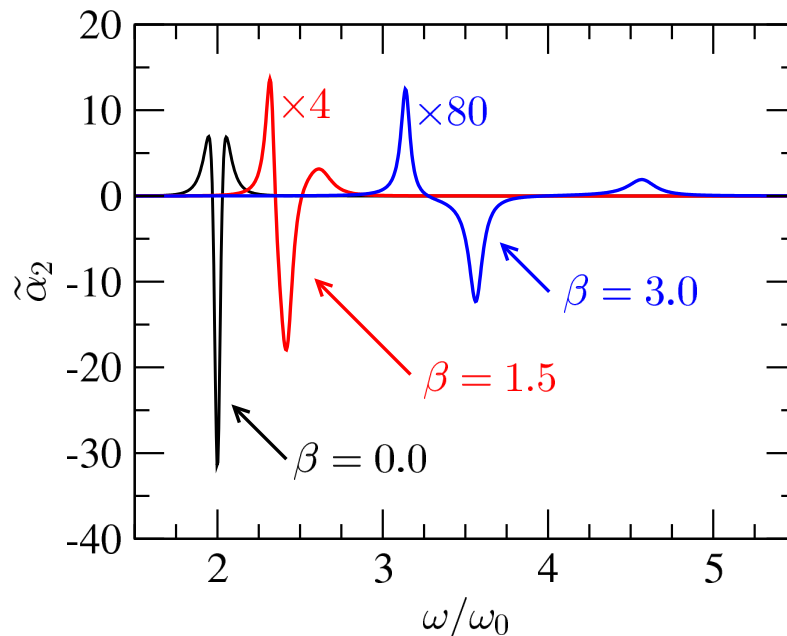


Figura 4.5: Espectro do coeficiente de absorção óptica não linear adimensional  $\tilde{\alpha}_2$  devido ao processo de geração de terceiro harmônico e distintos regimes de confinamento. O surgimento de estruturas múltiplas e o decrescimento de  $\tilde{\alpha}_2$  quando o confinamento é enfraquecido também sinaliza a quebra da condição de ressonância tripla no limite hidrogenoide.

Fonte: J.E.Q. Bautista, 2012 [61].

óptica não lineares. Nas Figs. 4.4 e 4.5 apresentamos o espectro destes dois coeficientes para os mesmos três parâmetros de confinamento representativos utilizados na Fig. 4.2. Aqui utilizamos os coeficientes adimensionais  $\tilde{n}_2$  e  $\tilde{\alpha}_2$ . Nestas figuras, os coeficientes para os casos de regime de confinamento intermédio e fraco foram amplificados para uma melhor visualização. A diminuição destes coeficientes não lineares é consistente com o decaimento  $1/\beta^8$  da susceptibilidade de terceira ordem discutida acima. O índice de refração não linear mostra uma única estrutura no caso de confinamento forte sinalizando a única frequência de ressonância subjacente. Uma estrutura pico vale-complexa desenvolve-se quando se afasta da frequência de ressonância. Uma tendência semelhante é observada no coeficiente de absorção não linear.

## 5 CONCLUSÕES

Ao ser o raio de Bohr,  $a_0$ , fixado para cada estrutura semicondutora a tratar, então, o parâmetro de confinamento só depende do comprimento do confinamento,  $L = \sqrt{\hbar/\mu\omega_0}$ . Portanto, dos resultados se tem que geração de terceiro harmônico depende grandemente do potencial de confinamento. Assim como também, o parâmetro de confinamento  $L$  tem um grande efeito sobre as mudanças do índice de refração e coeficiente de absorção adimensionais, concordando com os resultados relatados por Wang *et al.* [18, 62] e Ünlü *et al.* [16], mas em nosso caso desde um regime de confinamento forte a um fraco, passando pelo regime intermediário.

Por outro lado, é interessante dar uma estimação dos raios de Bohr efetivos excitônicos em um semicondutor típico. Para o *GaAs/AlGaAs*, as massas efetivas do elétron e o buraco são  $m_e^* = 0.067m_0$  e  $m_h^* = 0.09m_0$ , respectivamente, com  $m_0$  sendo a do elétron no vácuo. Dando assim, uma massa reduzida para o elétron-buraco de  $\mu = 0.038m_0$ . A constante dielétrica relativa para uma concentração típica de alumínio pode ser tomada como  $\varepsilon_r = 12.53$ . Com estes parâmetros, o raio de Bohr excitônico é  $a_0 = 17.26nm$ . Técnicas de fabricação modernas são capazes para produzir pontos quânticos mais pequenos que esta escala de tamanho. Portanto, as características aqui reportadas do cruzamento do regime de confinamento forte ao fraco podem ser facilmente testadas em experimentos de geração de terceiro harmônico.

## REFERÊNCIAS

- [1] J. H. Davies, *The physics of low-dimensional semiconductors: an introduction*. New York: Cambridge University Press, 1 ed., 1998.
- [2] D. Ahn and Chuang. S. L., “Calculation of linear and nonlinear intersubband optical absorptions in a quantum well model with an applied electric field,” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 23, no. 12, pp. 2196–2204, 1987.
- [3] I. Karabulut, Ü. Atav, H. Şafak, and M. Tomak, “Linear and nonlinear intersubband optical absorptions in an asymmetric rectangular quantum well,” *The European Physical Journal B*, vol. 55, no. 3, pp. 283–288, 2007.
- [4] C. González-Santander and F. Domínguez-Adame, “Exciton states and optical absorption in quantum wires under laser radiation,” *Physics Letters A*, vol. 374, no. 22, pp. 2259–2261, 2010.
- [5] F. Bechstedt, M. Fiedler, and L. Sham, “Excitonic effects in linear and nonlinear optical properties of C 60,” *Physical Review B*, vol. 59, no. 3, p. 1857, 1999.
- [6] J. Song and S. E. Ulloa, “Magnetic field effects on quantum ring excitons,” *Physical Review B*, vol. 63, no. 12, p. 125302, 2001.
- [7] R. Lima and M. Amado, “Electronic states of on- and off-center donors in quantum rings of finite width,” *Journal of Luminescence*, vol. 128, no. 5, pp. 858–861, 2008.
- [8] M. Amado, R. P. A. Lima, C. González-Santander, and F. Domínguez-Adame, “Donor-bound electrons in quantum rings under magnetic fields,” *Physical Review B*, vol. 76, no. 7, p. 073312, 2007.
- [9] R. Lima, M. Amado, and F. Domínguez-Adame, “A solvable model of hydrogenic impurities in quantum dots,” *Nanotechnology*, vol. 19, no. 13, p. 135402, 2008.
- [10] S. López and F. Domínguez-Adame, “Non-local potential approach to the ground state of confined excitons in quantum dots,” *Semiconductor science and technology*, vol. 17, no. 3, p. 227, 2002.
- [11] W. Que, “Excitons in quantum dots with parabolic confinement,” *Physical Review B*, vol. 45, no. 19, p. 11036, 1992.
- [12] T. Takagahara, “Excitonic optical nonlinearity and exciton dynamics in semiconductor quantum dots,” *Physical Review B*, vol. 36, no. 17, pp. 9293–9296, 1987.
- [13] L. Banyai, Y. Z. Hu, M. Lindberg, and S. W. Koch, “Third-order optical nonlinearities in semiconductor microstructures,” *Physical Review B*, vol. 38, no. 12, pp. 8142–8153, 1988.

- [14] S. V. Nair and T. Takagahara, “Theory of exciton pair states and their nonlinear optical properties in semiconductor quantum dots,” *Physical Review B*, vol. 55, no. 8, pp. 5153–5170, 1997.
- [15] G. Wang and K. Guo, “Excitonic effects on the third-order nonlinear optical susceptibility in parabolic quantum dots,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 315, no. 4, pp. 234–239, 2002.
- [16] S. Ünlü, I. Karabulut, and H. Şafak, “Linear and nonlinear intersubband optical absorption coefficients and refractive index changes in a quantum box with finite confining potential,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 33, no. 2, pp. 319–324, 2006.
- [17] S. Baskoutas, E. Paspalakis, and A. F. Terzis, “Effects of excitons in nonlinear optical rectification in semiparabolic quantum dots,” *Physical Review B*, vol. 74, no. 15, p. 153306, 2006.
- [18] C.-J. Zhang, K.-X. Guo, and Z.-E. Lu, “Exciton effects on the optical absorptions in one-dimensional quantum dots,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 36, no. 1, pp. 92–97, 2007.
- [19] I. Karabulut, H. Şafak, and M. Tomak, “Excitonic effects on the nonlinear optical properties of small quantum dots,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 15, p. 155104, 2008.
- [20] D. Englund, I. Fushman, A. Faraon, and J. Vučković, “Quantum dots in photonic crystals: From quantum information processing to single photon nonlinear optics,” *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, vol. 7, no. 1, pp. 56–62, 2009.
- [21] A. H. Al-Khursan, M. Al-Khakani, and K. Al-Mossawi, “Third-order non-linear susceptibility in a three-level QD system,” *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, vol. 7, no. 3, pp. 153–160, 2009.
- [22] J. Flórez and Á. Camacho, “Excitonic effects on the second-order nonlinear optical properties of semi-spherical quantum dots,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 6, no. 1, p. 268, 2011.
- [23] S. Evangelou and E. Paspalakis, “Pulsed four-wave mixing in intersubband transitions of a symmetric semiconductor quantum well,” *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, vol. 9, no. 2, pp. 168–173, 2011.

- [24] N. Q. Huong, “Exciton hybridization states in organic–semiconductor heterostructures containing quantum dots,” *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 2, no. 1, p. 013001, 2011.
- [25] C. Sirtori, F. Capasso, D. L. Sivco, and A. Y. Cho, “Giant, triply resonant, third-order nonlinear susceptibility  $\chi_{3\omega}^{(3)}$  in coupled quantum wells,” *Physical Review Letters*, vol. 68, no. 7, pp. 1010–1013, 1992.
- [26] T. H. Stievater, X. Li, D. G. Steel, D. Gammon, D. S. Katzer, D. Park, C. Piermarocchi, and L. J. Sham, “Rabi Oscillations of Excitons in Single Quantum Dots,” *Physical Review Letters*, vol. 87, no. 13, p. 133603, 2001.
- [27] X. Wang, Y. Du, S. Ding, Q. Wang, G. Xiong, M. Xie, X. Shen, and D. Pang, “Preparation and Third-Order Optical Nonlinearity of Self-Assembled Chitosan/CdSe-ZnS Core-Shell Quantum Dots Multilayer Films,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 4, pp. 1566–1570, 2006.
- [28] E. H. Sargent, “Infrared quantum dots,” *Advanced Materials*, vol. 17, no. 5, pp. 515–522, 2005.
- [29] S. Chakrabarti, A. D. Stiff-Roberts, X. H. Su, P. Bhattacharya, G. Ariyawansa, and A. G. U. Perera, “High-performance mid-infrared quantum dot infrared photodetectors,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, no. 13, pp. 2135–2141, 2005.
- [30] S. A. McDonald, G. Konstantatos, S. Zhang, P. W. Cyr, E. J. D. Klem, L. Levina, and E. H. Sargent, “Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics,” *Nature Materials*, vol. 4, no. 2, pp. 138–142, 2005.
- [31] S.-F. Tang, S.-Y. Lin, and S.-C. Lee, “Near-room-temperature operation of an InAs/GaAs quantum-dot infrared photodetector,” *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 17, pp. 2428–2430, 2001.
- [32] S. Sauvage, P. Boucaud, F. Glotin, R. Prazeres, J.-M. Ortega, A. Lemaître, J.-M. Gérard, and V. Thierry-Mieg, “Third-harmonic generation in InAs/GaAs self-assembled quantum dots,” *Physical Review B*, vol. 59, no. 15, pp. 9830–9833, 1999.
- [33] T. Brunhes, P. Boucaud, S. Sauvage, A. Lemaître, J.-M. Gérard, F. Glotin, R. Prazeres, and J.-M. Ortega, “Infrared second-order optical susceptibility in InAs/GaAs self-assembled quantum dots,” *Physical Review B*, vol. 61, no. 8, p. 5562, 2000.
- [34] S. Sauvage, P. Boucaud, T. Brunhes, F. Glotin, R. Prazeres, J.-M. Ortega, and J.-M. Gérard, “Second-harmonic generation resonant with s-p transition in InAs/GaAs self-assembled quantum dots,” *Physical Review B*, vol. 63, no. 11, p. 113312, 2001.



- [35] C. Klingshirn, *Semiconductor Optics*. Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [36] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*. Wiley, 2005.
- [37] G. Grosso and G. Pastori Parravicini, *Solid state physics*. California: Academic Press, 2000.
- [38] R. Knox, *Theory of excitons*. Academic Press, 1963.
- [39] M. Grundmann, *Nano-Optoelectronics: Concepts, Physics and Devices*. Berlin: Springer, 2002.
- [40] S. Schmitt-Rink, D. A. B. Miller, and D. S. Chemla, “Theory of the linear and nonlinear optical properties of semiconductor microcrystallites,” *Physical Review B*, vol. 35, no. 15, pp. 8113–8125, 1987.
- [41] Y. Miyamoto, M. Cao, Y. Shingai, K. Furuya, Y. Suematsu, K. Ravikumar, and S. Arai, “Light emission from quantum-box structure by current injection,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 26, no. 4, pp. L225–L227, 1987.
- [42] M. Asada, Y. Miyamoto, and Y. Suematsu, “Gain and the threshold of three-dimensional quantum-box lasers,” *IEEE Journal of quantum electronics*, vol. 22, no. 9, pp. 1915–1921, 1986.
- [43] S. Datta, *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge University Press, 1995.
- [44] P. A. Orellana, M. Amado, and F. Domínguez-Adame, “Fano-Rashba effect in quantum dots,” *Nanotechnology*, vol. 19, no. 19, p. 195401, 2008.
- [45] R. P. A. Lima and P. A. Orellana, “Conductance and Thermopower of a Quantum Dot with Fano-Rashba Effect,” *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 26, no. 6, pp. 2209–2212, 2013.
- [46] J. Ojeda, M. Pacheco, and P. Orellana, “An array of quantum dots as a spin filter device by using Dicke and Fano effects,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 43, p. 434013, 2009.
- [47] J. F. Song, Y. Ochiai, and J. P. Bird, “Fano resonances in open quantum dots and their application as spin filters,” *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 25, pp. 4561–4563, 2003.
- [48] D. Bimberg, M. Grundmann, and N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures*. John Wiley, 1999.

- [49] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, “Generation of Optical Harmonics,” *Physical Review Letters*, vol. 7, no. 4, pp. 118–119, 1961.
- [50] T. H. Maiman, “Stimulated Optical Radiation in Ruby,” *Nature*, vol. 187, no. 4736, pp. 493–494, 1960.
- [51] Y.-R. Shen, *Principles of nonlinear optics*. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- [52] G. C. Baldwin, *An Introduction to Nonlinear Optics*. Boston, MA: Springer US, 1969.
- [53] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*. Academic Press, 3 ed., 2008.
- [54] P. N. Butcher and D. Cotter, *The elements of nonlinear optics*. Cambridge University Press, 1991.
- [55] N. Bloembergen, *Nonlinear optics*. New York: World Scientific, 4 ed., 1996.
- [56] J. J. Sakurai and S. F. Tuan, *Modern quantum mechanics*. Addison-Wesley Pub. Co, 1994.
- [57] S. S. Mukamel, *Principles of nonlinear optical spectroscopy*. Oxford University Press, 1995.
- [58] I. Karabulut, H. Şafak, and M. Tomak, “Nonlinear optical rectification in asymmetrical semiparabolic quantum wells,” *Solid State Communications*, vol. 135, no. 11, pp. 735–738, 2005.
- [59] Y.-B. Yu, S.-N. Zhu, and K.-X. Guo, “Exciton effects on the nonlinear optical rectification in one-dimensional quantum dots,” *Physics Letters A*, vol. 335, no. 2, pp. 175–181, 2005.
- [60] S. Baskoutas, E. Paspalakis, and A. F. Terzis, “Excitonic effects in nonlinear optical rectification in small semi-parabolic quantum dots,” *Physica Status Solidi (c)*, vol. 4, no. 2, pp. 292–294, 2007.
- [61] J. E. Bautista, M. L. Lyra, and R. Lima, “Crossover from strong to weak exciton confinement and third-harmonic generation on one-dimensional quantum dots,” *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, vol. 11, no. 1, pp. 8–14, 2013.
- [62] G. Wang and K. Guo, “Excitonic effects on the third-harmonic generation in parabolic quantum dots,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 13, no. 35, p. 8197, 2001.

## APÊNDICE A - GERAÇÃO DO TERCEIRO HARMÔNICO

Para o cálculo da geração de terceiro harmônico partimos da polarização de terceira ordem, para o qual fazemos  $n = 3$  na Eq. 3.31, assim, temos que:

$$\mathbf{P}^{(3)}(t) = V^{-1}Tr[\rho_3(t)\mathbf{Q}], \quad (\text{A.1})$$

$$\rho_3(t) = (i\hbar)^{-3}U_0(t) \int_{-\infty}^t d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_3 [H'_I(\tau_1), [H'_I(\tau_2), [H'_I(\tau_3), \rho_0]]]U_0(-t). \quad (\text{A.2})$$

Substituindo  $\rho_3(t)$  em  $\mathbf{P}^{(3)}(t)$  e analisando só a direção  $\mu$  da polarização, temos:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_\mu^{(3)}(t) = V^{-1}Tr\{ & (i\hbar)^{-3}U_0(t) \int_{-\infty}^t d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_3 \\ & \times [H'_I(\tau_1), [H'_I(\tau_2), [H'_I(\tau_3), \rho_0]]]U_0(-t)Q_\mu\}, \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

onde:

$$H'_I(t) = U_0(-t)H_I(t)U_0(t) \quad (\text{A.4})$$

e

$$H_I(t) = -\mathbf{Q} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (\text{A.5})$$

$$= -Q_\alpha E_\alpha(t) \quad (\text{A.6})$$

Sendo  $\mathbf{E}(t)$  um vetor clássico que, portanto, comuta com  $U_0(t)$  e definindo o operador momento de dipolo como:

$$\mathbf{Q}(t) = U_0(-t)\mathbf{Q}U_0(t), \quad (\text{A.7})$$

assim:

$$H'_I(t) = -\mathbf{Q}(t) \cdot \mathbf{E}(t) \quad (\text{A.8})$$

$$= -Q_\alpha(t)E_\alpha(t). \quad (\text{A.9})$$

Por consequência:

$$[H'_I(\tau_1), [H'_I(\tau_2), [H'_I(\tau_3), \rho_0]]] = [-Q_\alpha(\tau_1)E_\alpha(\tau_1), [-Q_\beta(\tau_2)E_\beta(\tau_2), [-Q_\gamma(\tau_3)E_\gamma(\tau_3), \rho_0]]] \quad (\text{A.10})$$

$$= -E_\alpha(\tau_1)E_\beta(\tau_2)E_\gamma(\tau_3)[Q_\alpha(\tau_1), [Q_\beta(\tau_2), [Q_\gamma(\tau_3), \rho_0]]] \quad (\text{A.11})$$

Substituindo este resultado em  $P_\mu^{(3)}(t)$  e puxando fora do símbolo do traço o fator  $(i\hbar)^{-3}$  e o sinal de menos, temos que:

$$P_\mu^{(3)}(t) = -V^{-1}(i\hbar)^{-3}Tr\{U_0(t) \int_{-\infty}^t d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_3 E_\alpha(\tau_1)E_\beta(\tau_2)E_\gamma(\tau_3) \times [Q_\alpha(\tau_1), [Q_\beta(\tau_2), [Q_\gamma(\tau_3), \rho_0]]]U_0(-t)Q_\mu\}. \quad (\text{A.12})$$

Lembrando que,  $\mathbf{E}(t)$  e  $U_0(t)$  comutam, deste modo, o operador  $U_0(t)$  pode ser puxado através da direita dos campos elétricos. Também, a integração e os campos elétricos podem ser puxados do símbolo do traço produzindo, assim:

$$P_\mu^{(3)}(t) = -V^{-1}(i\hbar)^{-3} \int_{-\infty}^t d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_3 E_\alpha(\tau_1)E_\beta(\tau_2)E_\gamma(\tau_3) \times Tr\{U_0(t)[Q_\alpha(\tau_1), [Q_\beta(\tau_2), [Q_\gamma(\tau_3), \rho_0]]]U_0(-t)Q_\mu\} \quad (\text{A.13})$$

Expressando os campos elétricos em termos de sua transformada de Fourier,

$$E_\alpha(\tau_1) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 E_\alpha(\omega_1)exp(-i\omega_1\tau_1), \quad (\text{A.14})$$

$$E_\beta(\tau_2) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 E_\beta(\omega_2)exp(-i\omega_2\tau_2), \quad (\text{A.15})$$

$$E_\gamma(\tau_3) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_3 E_\gamma(\omega_3)exp(-i\omega_3\tau_3), \quad (\text{A.16})$$

e escrevendo:

$$\begin{aligned} \exp(-i\omega_1\tau_1)\exp(-i\omega_2\tau_2)\exp(-i\omega_3\tau_3) &= \exp(-i\omega_\sigma t) \times \\ &\exp[-i\omega_1(\tau_1 - t) - i\omega_2(\tau_2 - t) - i\omega_3(\tau_3 - t)], \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

onde

$$\omega_\sigma = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3. \quad (\text{A.18})$$

Depois, trocando a ordem da integração do tempo e frequência, se encontra que  $P_\mu^{(3)}(t)$  aparece como:

$$\begin{aligned} P_\mu^{(3)}(t) &= \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_3 \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \times \\ &E_\alpha(\omega_1)E_\beta(\omega_2)E_\gamma(\omega_3)\exp(-i\omega_\sigma t), \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

onde:

$$\begin{aligned} \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) &= -(\varepsilon_0 V)^{-1} (i\hbar)^{-3} \int_{-\infty}^t d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_3 \text{Tr}\{U_0(t) \times \\ &[Q_\alpha(\tau_1), [Q_\beta(\tau_2), [Q_\gamma(\tau_3), \rho_0]]]U_0(-t)Q_\mu\} \exp[-i\omega_1(\tau_1 - t) - i\omega_2(\tau_2 - t) - i\omega_3(\tau_3 - t)] \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

é a susceptibilidade de terceira ordem, e foi deduzida comparando os resultados com as equações 3.44 e 3.45.

Por outro lado, aplicando os comutadores, tem-se:

$$\begin{aligned} &U_0(t)[Q_\alpha(\tau_1), [Q_\beta(\tau_2), [Q_\gamma(\tau_3), \rho_0]]]U_0(-t) \\ &= U_0(t)Q_\alpha(\tau_1)Q_\beta(\tau_2)Q_\gamma(\tau_3)\rho_0U_0(-t) - U_0(t)Q_\alpha(\tau_1)Q_\beta(\tau_2)\rho_0Q_\gamma(\tau_3)U_0(-t) - \\ &U_0(t)Q_\alpha(\tau_1)Q_\gamma(\tau_3)\rho_0Q_\beta(\tau_2)U_0(-t) + U_0(t)Q_\alpha(\tau_1)\rho_0Q_\gamma(\tau_3)Q_\beta(\tau_2)U_0(-t) - \\ &U_0(t)Q_\beta(\tau_2)Q_\gamma(\tau_3)\rho_0Q_\alpha(\tau_1)U_0(-t) + U_0(t)Q_\beta(\tau_2)\rho_0Q_\gamma(\tau_3)Q_\alpha(\tau_1)U_0(-t) + \\ &U_0(t)Q_\gamma(\tau_3)\rho_0Q_\beta(\tau_2)Q_\alpha(\tau_1)U_0(-t) - U_0(t)\rho_0Q_\gamma(\tau_3)Q_\beta(\tau_2)Q_\alpha(\tau_1)U_0(-t). \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

Inserindo  $U_0(-t)U_0(t) = 1$  entre os operadores momento dipolo  $Q_\alpha$ ,  $Q_\beta$ ,  $Q_\gamma$  e  $\rho_0$ , e lembrando o fato que o operador densidade  $\rho_0$  comuta com os operador unitário e seu complexo conjugado, temos:

$$\begin{aligned}
& U_0(t)[Q_\alpha(\tau_1), [Q_\beta(\tau_2), [Q_\gamma(\tau_3), \rho_0]]]U_0(-t) \\
&= U_0(t)Q_\alpha(\tau_1)U_0(-t)U_0(t)Q_\beta(\tau_2)U_0(-t)U_0(t)Q_\gamma(\tau_3)\rho_0U_0(-t)- \\
& \quad U_0(t)Q_\alpha(\tau_1)U_0(-t)U_0(t)Q_\beta(\tau_2)U_0(-t)U_0(t)\rho_0Q_\gamma(\tau_3)U_0(-t)- \\
& \quad U_0(t)Q_\alpha(\tau_1)U_0(-t)U_0(t)Q_\gamma(\tau_3)U_0(-t)U_0(t)\rho_0Q_\beta(\tau_2)U_0(-t)+ \\
& \quad U_0(t)Q_\alpha(\tau_1)U_0(-t)U_0(t)\rho_0Q_\gamma(\tau_3)U_0(-t)U_0(t)Q_\beta(\tau_2)U_0(-t)- \quad (\text{A.22}) \\
& \quad U_0(t)Q_\beta(\tau_2)U_0(-t)U_0(t)Q_\gamma(\tau_3)U_0(-t)U_0(t)\rho_0Q_\alpha(\tau_1)U_0(-t)+ \\
& \quad U_0(t)Q_\beta(\tau_2)U_0(-t)U_0(t)\rho_0Q_\gamma(\tau_3)U_0(-t)U_0(t)Q_\alpha(\tau_1)U_0(-t)+ \\
& \quad U_0(t)Q_\gamma(\tau_3)U_0(-t)U_0(t)\rho_0Q_\beta(\tau_2)U_0(-t)U_0(t)Q_\alpha(\tau_1)U_0(-t)- \\
& \quad U_0(t)\rho_0Q_\gamma(\tau_3)U_0(-t)U_0(t)Q_\beta(\tau_2)U_0(-t)U_0(t)Q_\alpha(\tau_1)U_0(-t).
\end{aligned}$$

Lembrando que,  $\mathbf{Q}(t) = U_0(-t)\mathbf{Q}U_0(t)$ ,  $U_0(t)U_0(t') = U_0(t+t')$  e do feito que  $\rho_0$  comuta com  $U_0(t)$ , chegamos ao seguinte resultado:

$$\begin{aligned}
& U_0(t)[Q_\alpha(\tau_1), [Q_\beta(\tau_2), [Q_\gamma(\tau_3), \rho_0]]]U_0(-t) \\
&= U_0(t-\tau_1)Q_\alpha U_0(\tau_1-t)U_0(t-\tau_2)Q_\beta U_0(\tau_2-t)U_0(t-\tau_3)Q_\gamma U_0(\tau_3-t)\rho_0- \\
& \quad U_0(t-\tau_1)Q_\alpha U_0(\tau_1-t)U_0(t-\tau_2)Q_\beta U_0(\tau_2-t)\rho_0U_0(t-\tau_3)Q_\gamma U_0(\tau_3-t)- \\
& \quad U_0(t-\tau_1)Q_\alpha U_0(\tau_1-t)U_0(t-\tau_3)Q_\gamma U_0(\tau_3-t)\rho_0U_0(t-\tau_2)Q_\beta U_0(\tau_2-t)+ \\
& \quad U_0(t-\tau_1)Q_\alpha U_0(\tau_1-t)\rho_0U_0(t-\tau_3)Q_\gamma U_0(\tau_3-t)U_0(t-\tau_2)Q_\beta U_0(\tau_2-t)- \quad (\text{A.23}) \\
& \quad U_0(t-\tau_2)Q_\beta U_0(\tau_2-t)U_0(t-\tau_3)Q_\gamma U_0(\tau_3-t)\rho_0U_0(t-\tau_1)Q_\alpha U_0(\tau_1-t)+ \\
& \quad U_0(t-\tau_2)Q_\beta U_0(\tau_2-t)\rho_0U_0(t-\tau_3)Q_\gamma U_0(\tau_3-t)U_0(t-\tau_1)Q_\alpha U_0(\tau_1-t)+ \\
& \quad U_0(t-\tau_3)Q_\gamma U_0(\tau_3-t)\rho_0U_0(t-\tau_2)Q_\beta U_0(\tau_2-t)U_0(t-\tau_1)Q_\alpha U_0(\tau_1-t)- \\
& \quad \rho_0U_0(t-\tau_3)Q_\gamma U_0(\tau_3-t)U_0(t-\tau_2)Q_\beta U_0(\tau_2-t)U_0(t-\tau_1)Q_\alpha U_0(\tau_1-t).
\end{aligned}$$

Usando a definição  $\mathbf{Q}(t) = U_0(-t)\mathbf{Q}U_0(t)$ , obtemos:

$$\begin{aligned}
& U_0(t)[Q_\alpha(\tau_1), [Q_\beta(\tau_2), [Q_\gamma(\tau_3), \rho_0]]]U_0(-t) \\
&= Q_\alpha(\tau_1-t)Q_\beta(\tau_2-t)Q_\gamma(\tau_3-t)\rho_0 - Q_\alpha(\tau_1-t)Q_\beta(\tau_2-t)\rho_0Q_\gamma(\tau_3-t)- \\
& \quad Q_\alpha(\tau_1-t)Q_\gamma(\tau_3-t)\rho_0Q_\beta(\tau_2-t) + Q_\alpha(\tau_1-t)\rho_0Q_\gamma(\tau_3-t)Q_\beta(\tau_2-t)- \quad (\text{A.24}) \\
& \quad Q_\beta(\tau_2-t)Q_\gamma(\tau_3-t)\rho_0Q_\alpha(\tau_1-t) + Q_\beta(\tau_2-t)\rho_0Q_\gamma(\tau_3-t)Q_\alpha(\tau_1-t)+ \\
& \quad Q_\gamma(\tau_3-t)\rho_0Q_\beta(\tau_2-t)Q_\alpha(\tau_1-t) - \rho_0Q_\gamma(\tau_3-t)Q_\beta(\tau_2-t)Q_\alpha(\tau_1-t).
\end{aligned}$$

Fazendo uso do comutador para reduzir a expressão anterior, obtém-se:

$$\begin{aligned}
U_0(t)[Q_\alpha(\tau_1), [Q_\beta(\tau_2), [Q_\gamma(\tau_3), \rho_0]]]U_0(-t) \\
= [Q_\alpha(\tau_1 - t), [Q_\beta(\tau_2 - t), [Q_\gamma(\tau_3 - t), \rho_0]]].
\end{aligned} \tag{A.25}$$

Agora, substituindo o resultado anterior na susceptibilidade, tem-se:

$$\begin{aligned}
\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = -(\varepsilon_0 V)^{-1} (i\hbar)^{-3} \int_{-\infty}^t d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_3 \times \\
Tr\{[Q_\alpha(\tau_1 - t), [Q_\beta(\tau_2 - t), [Q_\gamma(\tau_3 - t), \rho_0]]]Q_\mu\} \times \\
exp[-i\omega_1(\tau_1 - t) - i\omega_2(\tau_2 - t) - i\omega_3(\tau_3 - t)].
\end{aligned} \tag{A.26}$$

Trocando as variáveis de integração  $\tau_1 \rightarrow \tau'_1 + t$ ,  $\tau_2 \rightarrow \tau'_2 + t$  e  $\tau_3 \rightarrow \tau'_3 + t$  removemos  $t$  da fórmula, fazendo  $t \rightarrow 0$ , e chegamos a:

$$\begin{aligned}
\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = -(\varepsilon_0 V)^{-1} (i\hbar)^{-3} \int_{-\infty}^0 d\tau'_1 \int_{-\infty}^{\tau'_1} d\tau'_2 \int_{-\infty}^{\tau'_2} d\tau'_3 \times \\
Tr\{[Q_\alpha(\tau'_1), [Q_\beta(\tau'_2), [Q_\gamma(\tau'_3), \rho_0]]]Q_\mu\} exp[-i(\omega_1\tau'_1 + \omega_2\tau'_2 + \omega_3\tau'_3)],
\end{aligned} \tag{A.27}$$

onde podemos trocar  $\tau'_1 \rightarrow \tau_1$ ,  $\tau'_2 \rightarrow \tau_2$  e  $\tau'_3 \rightarrow \tau_3$  porque são variáveis mudas. Finalmente, por conveniência puxamos  $\rho_0$  para fora dos comutadores, para isto, faz-se uso da regra de perturbação cíclica que rege a manipulação do traço

$$\begin{aligned}
Tr\{[Q_\alpha(\tau_1), [Q_\beta(\tau_2), [Q_\gamma(\tau_3), \rho_0]]]Q_\mu\} \\
= Tr\{Q_\alpha(\tau_1)Q_\beta(\tau_2)Q_\gamma(\tau_3)\rho_0Q_\mu - Q_\alpha(\tau_1)Q_\beta(\tau_2)\rho_0Q_\gamma(\tau_3)Q_\mu - \\
Q_\alpha(\tau_1)Q_\gamma(\tau_3)\rho_0Q_\beta(\tau_2)Q_\mu + Q_\alpha(\tau_1)\rho_0Q_\gamma(\tau_3)Q_\beta(\tau_2)Q_\mu - \\
Q_\beta(\tau_2)Q_\gamma(\tau_3)\rho_0Q_\alpha(\tau_1)Q_\mu + Q_\beta(\tau_2)\rho_0Q_\gamma(\tau_3)Q_\alpha(\tau_1)Q_\mu + \\
Q_\gamma(\tau_3)\rho_0Q_\beta(\tau_2)Q_\alpha(\tau_1)Q_\mu - \rho_0Q_\gamma(\tau_3)Q_\beta(\tau_2)Q_\alpha(\tau_1)Q_\mu\} \\
= Tr\{\rho_0Q_\mu Q_\alpha(\tau_1)Q_\beta(\tau_2)Q_\gamma(\tau_3) - \rho_0Q_\gamma(\tau_3)Q_\mu Q_\alpha(\tau_1)Q_\beta(\tau_2) - \\
\rho_0Q_\beta(\tau_2)Q_\mu Q_\alpha(\tau_1)Q_\gamma(\tau_3) + \rho_0Q_\gamma(\tau_3)Q_\beta(\tau_2)Q_\mu Q_\alpha(\tau_1) - \\
\rho_0Q_\alpha(\tau_1)Q_\mu Q_\beta(\tau_2)Q_\gamma(\tau_3) + \rho_0Q_\gamma(\tau_3)Q_\alpha(\tau_1)Q_\mu Q_\beta(\tau_2) + \\
\rho_0Q_\beta(\tau_2)Q_\alpha(\tau_1)Q_\mu Q_\gamma(\tau_3) - \rho_0Q_\gamma(\tau_3)Q_\beta(\tau_2)Q_\alpha(\tau_1)Q_\mu\} \\
= Tr\{\rho_0[[[Q_\mu, Q_\alpha(\tau_1)], Q_\beta(\tau_2)], Q_\gamma(\tau_3)]\}.
\end{aligned} \tag{A.28}$$

Portanto,

$$\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = -(\varepsilon_0 V)^{-1} (i\hbar)^{-3} \int_{-\infty}^0 d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_3 \times \quad (\text{A.29})$$

$$Tr\{\rho_0[[[Q_\mu, Q_\alpha(\tau_1)], Q_\beta(\tau_2)], Q_\gamma(\tau_3)]\} exp[-i(\omega_1\tau_1 + \omega_2\tau_2 + \omega_3\tau_3)].$$

Agora, considerando o ensemble de moléculas independentes como na seção 3.1.2 e trocando  $\mathbf{Q}_i(t) = \sum_m e\mathbf{r}_{i,m}(t)$  ( $i = \mu, \alpha, \beta, \gamma$ ) no traço de  $\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$  e puxando as cargas  $e$  dos dipolos, temos que:

$$Tr\{\rho_0[[[Q_\mu, Q_\alpha(\tau_1)], Q_\beta(\tau_2)], Q_\gamma(\tau_3)]\} = e^4 Tr\{\rho_0[[[r_\mu, r_\alpha(\tau_1)], r_\beta(\tau_2)], r_\gamma(\tau_3)]\}, \quad (\text{A.30})$$

$$\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = -\frac{N}{\varepsilon_0} \frac{e^4}{(i\hbar)^3} \int_{-\infty}^0 d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_3 \times \quad (\text{A.31})$$

$$Tr\{\rho_0[[[r_\mu, r_\alpha(\tau_1)], r_\beta(\tau_2)], r_\gamma(\tau_3)]\} exp[-i(\omega_1\tau_1 + \omega_2\tau_2 + \omega_3\tau_3)],$$

onde  $N = \frac{M}{V}$  é o número de densidade de moléculas e  $M$  é o número de moléculas no pequeno volume  $V$ .

Lembrando que, o traço é a soma dos elementos da diagonal principal da matriz e depois desenvolvendo os comutadores, tem-se:

$$Tr\{\rho_0[[[r_\mu, r_\alpha(\tau_1)], r_\beta(\tau_2)], r_\gamma(\tau_3)]\}$$

$$= \sum_a (\rho_0 r_\mu r_\alpha(\tau_1) r_\beta(\tau_2) r_\gamma(\tau_3) - \rho_0 r_\alpha(\tau_1) r_\mu r_\beta(\tau_2) r_\gamma(\tau_3) -$$

$$\rho_0 r_\beta(\tau_2) r_\mu r_\alpha(\tau_1) r_\gamma(\tau_3) + \rho_0 r_\beta(\tau_2) r_\alpha(\tau_1) r_\mu r_\gamma(\tau_3) -$$

$$\rho_0 r_\gamma(\tau_3) r_\mu r_\alpha(\tau_1) r_\beta(\tau_2) + \rho_0 r_\gamma(\tau_3) r_\alpha(\tau_1) r_\mu r_\beta(\tau_2) +$$

$$\rho_0 r_\gamma(\tau_3) r_\beta(\tau_2) r_\mu r_\alpha(\tau_1) - \rho_0 r_\gamma(\tau_3) r_\beta(\tau_2) r_\alpha(\tau_1) r_\mu)_{aa}. \quad (\text{A.32})$$

Aplicando a regra do produto de matrizes, obtém-se:



$$\begin{aligned}
& Tr\{\rho_0[[[r_\mu, r_\alpha(\tau_1)], r_\beta(\tau_2)], r_\gamma(\tau_3)]\} \\
&= \sum_{a,b,c,d,i} [(\rho_0)_{ai}(r_\mu)_{ib}(r_\alpha(\tau_1))_{bc}(r_\beta(\tau_2))_{cd}(r_\gamma(\tau_3))_{da} - \\
&\quad (\rho_0)_{ai}(r_\alpha(\tau_1))_{ib}(r_\mu)_{bc}(r_\beta(\tau_2))_{cd}(r_\gamma(\tau_3))_{da} - \\
&\quad (\rho_0)_{ai}(r_\beta(\tau_2))_{ib}(r_\mu)_{bc}(r_\alpha(\tau_1))_{cd}(r_\gamma(\tau_3))_{da} + \\
&\quad (\rho_0)_{ai}(r_\beta(\tau_2))_{ib}(r_\alpha(\tau_1))_{bc}(r_\mu)_{cd}(r_\gamma(\tau_3))_{da} - \quad (A.33) \\
&\quad (\rho_0)_{ai}(r_\gamma(\tau_3))_{ib}(r_\mu)_{bc}(r_\alpha(\tau_1))_{cd}(r_\beta(\tau_2))_{da} + \\
&\quad (\rho_0)_{ai}(r_\gamma(\tau_3))_{ib}(r_\alpha(\tau_1))_{bc}(r_\mu)_{cd}(r_\beta(\tau_2))_{da} + \\
&\quad (\rho_0)_{ai}(r_\gamma(\tau_3))_{ib}(r_\beta(\tau_2))_{bc}(r_\mu)_{cd}(r_\alpha(\tau_1))_{da} - \\
&\quad (\rho_0)_{ai}(r_\gamma(\tau_3))_{ib}(r_\beta(\tau_2))_{bc}(r_\alpha(\tau_1))_{cd}(r_\mu)_{da}],
\end{aligned}$$

onde temos definido  $\rho_0(a)$  como o matriz densidade no estado  $a$  e  $(\rho_0)_{ai} = \rho_0(a)\delta_{ai}$ . Por outro lado, lembrando que,  $(r_\alpha(t))_{ab} = \exp(i\Omega_{ab}t)er_{ab}^\alpha$  onde  $er_{ab}^\alpha$  denota a  $(ab)$ -ésimo elemento da matriz dipolo  $er_\alpha$  e  $\Omega_{ab}$  é a frequência de transição molecular definido em termos dos níveis de energia molecular  $E_a$  e  $E_b$  como  $\Omega_{ab} = (E_a - E_b)/\hbar$ , obtém-se:

$$\begin{aligned}
& Tr\{\rho_0[[[r_\mu, r_\alpha(\tau_1)], r_\beta(\tau_2)], r_\gamma(\tau_3)]\} \\
&= \sum_{a,b,c,d,i} [\rho_0(a)\delta_{ai}r_{ib}^\mu \exp(i\Omega_{bc}\tau_1)r_{bc}^\alpha \exp(i\Omega_{cd}\tau_2)r_{cd}^\beta \exp(i\Omega_{da}\tau_3)r_{da}^\gamma - \\
&\quad \rho_0(a)\delta_{ai} \exp(i\Omega_{ib}\tau_1)r_{ib}^\alpha r_{bc}^\mu \exp(i\Omega_{cd}\tau_2)r_{cd}^\beta \exp(i\Omega_{da}\tau_3)r_{da}^\gamma - \\
&\quad \rho_0(a)\delta_{ai} \exp(i\Omega_{ib}\tau_2)r_{ib}^\beta r_{bc}^\mu \exp(i\Omega_{cd}\tau_1)r_{cd}^\alpha \exp(i\Omega_{da}\tau_3)r_{da}^\gamma + \quad (A.34) \\
&\quad \rho_0(a)\delta_{ai} \exp(i\Omega_{ib}\tau_2)r_{ib}^\beta \exp(i\Omega_{bc}\tau_1)r_{bc}^\alpha r_{cd}^\mu \exp(i\Omega_{da}\tau_3)r_{da}^\gamma - \\
&\quad \rho_0(a)\delta_{ai} \exp(i\Omega_{ib}\tau_3)r_{ib}^\gamma r_{bc}^\mu \exp(i\Omega_{cd}\tau_1)r_{cd}^\alpha \exp(i\Omega_{da}\tau_2)r_{da}^\beta + \\
&\quad \rho_0(a)\delta_{ai} \exp(i\Omega_{ib}\tau_3)r_{ib}^\gamma \exp(i\Omega_{bc}\tau_1)r_{bc}^\alpha r_{cd}^\mu \exp(i\Omega_{da}\tau_2)r_{da}^\beta + \\
&\quad \rho_0(a)\delta_{ai} \exp(i\Omega_{ib}\tau_3)r_{ib}^\gamma \exp(i\Omega_{bc}\tau_2)r_{bc}^\beta r_{cd}^\mu \exp(i\Omega_{da}\tau_1)r_{da}^\alpha - \\
&\quad \rho_0(a)\delta_{ai} \exp(i\Omega_{ib}\tau_3)r_{ib}^\gamma \exp(i\Omega_{bc}\tau_2)r_{bc}^\beta \exp(i\Omega_{cd}\tau_1)r_{cd}^\alpha r_{da}^\mu].
\end{aligned}$$

Aplicando a soma em  $i$  e fatorizando os  $\rho_0(a)$  e os exponenciais, temos:

$$\begin{aligned}
& Tr\{\rho_0[[[r_\mu, r_\alpha(\tau_1)], r_\beta(\tau_2)], r_\gamma(\tau_3)]\} \\
&= \sum_{a,b,c,d} \rho_0(a) [r_{ab}^\mu r_{bc}^\alpha r_{cd}^\beta r_{da}^\gamma \exp(i\Omega_{bc}\tau_1 + i\Omega_{cd}\tau_2 + i\Omega_{da}\tau_3) - \\
&\quad r_{ab}^\alpha r_{bc}^\mu r_{cd}^\beta r_{da}^\gamma \exp(i\Omega_{ab}\tau_1 + i\Omega_{cd}\tau_2 + i\Omega_{da}\tau_3) - \\
&\quad r_{ab}^\beta r_{bc}^\mu r_{cd}^\alpha r_{da}^\gamma \exp(i\Omega_{ab}\tau_2 + i\Omega_{cd}\tau_1 + i\Omega_{da}\tau_3) + \\
&\quad r_{ab}^\beta r_{bc}^\alpha r_{cd}^\mu r_{da}^\gamma \exp(i\Omega_{ab}\tau_2 + i\Omega_{bc}\tau_1 + i\Omega_{da}\tau_3) - \\
&\quad r_{ab}^\gamma r_{bc}^\mu r_{cd}^\alpha r_{da}^\beta \exp(i\Omega_{ab}\tau_3 + i\Omega_{cd}\tau_1 + i\Omega_{da}\tau_2) + \\
&\quad r_{ab}^\gamma r_{bc}^\alpha r_{cd}^\mu r_{da}^\beta \exp(i\Omega_{ab}\tau_3 + i\Omega_{bc}\tau_1 + i\Omega_{da}\tau_2) + \\
&\quad r_{ab}^\gamma r_{bc}^\beta r_{cd}^\mu r_{da}^\alpha \exp(i\Omega_{ab}\tau_3 + i\Omega_{bc}\tau_2 + i\Omega_{da}\tau_1) - \\
&\quad r_{ab}^\gamma r_{bc}^\beta r_{cd}^\alpha r_{da}^\mu \exp(i\Omega_{ab}\tau_3 + i\Omega_{bc}\tau_2 + i\Omega_{cd}\tau_1)]. \tag{A.35}
\end{aligned}$$

Substituindo este resultado em  $\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ , tem-se:

$$\begin{aligned}
\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) &= -\frac{N}{\varepsilon_0} \frac{e^4}{(i\hbar)^3} \int_{-\infty}^0 d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_3 \sum_a \rho_0(a) \sum_b \sum_c \sum_d [ \\
&\quad r_{ab}^\mu r_{bc}^\alpha r_{cd}^\beta r_{da}^\gamma \exp(i\Omega_{bc}\tau_1 + i\Omega_{cd}\tau_2 + i\Omega_{da}\tau_3) \\
&\quad - r_{ab}^\alpha r_{bc}^\mu r_{cd}^\beta r_{da}^\gamma \exp(i\Omega_{ab}\tau_1 + i\Omega_{cd}\tau_2 + i\Omega_{da}\tau_3) \\
&\quad - r_{ab}^\beta r_{bc}^\mu r_{cd}^\alpha r_{da}^\gamma \exp(i\Omega_{ab}\tau_2 + i\Omega_{cd}\tau_1 + i\Omega_{da}\tau_3) \\
&\quad + r_{ab}^\beta r_{bc}^\alpha r_{cd}^\mu r_{da}^\gamma \exp(i\Omega_{ab}\tau_2 + i\Omega_{bc}\tau_1 + i\Omega_{da}\tau_3) \tag{A.36} \\
&\quad - r_{ab}^\gamma r_{bc}^\mu r_{cd}^\alpha r_{da}^\beta \exp(i\Omega_{ab}\tau_3 + i\Omega_{cd}\tau_1 + i\Omega_{da}\tau_2) \\
&\quad + r_{ab}^\gamma r_{bc}^\alpha r_{cd}^\mu r_{da}^\beta \exp(i\Omega_{ab}\tau_3 + i\Omega_{bc}\tau_1 + i\Omega_{da}\tau_2) \\
&\quad + r_{ab}^\gamma r_{bc}^\beta r_{cd}^\mu r_{da}^\alpha \exp(i\Omega_{ab}\tau_3 + i\Omega_{bc}\tau_2 + i\Omega_{da}\tau_1) \\
&\quad - r_{ab}^\gamma r_{bc}^\beta r_{cd}^\alpha r_{da}^\mu \exp(i\Omega_{ab}\tau_3 + i\Omega_{bc}\tau_2 + i\Omega_{cd}\tau_1)] \\
&\quad \times \exp[-i(\omega_1\tau_1 + \omega_2\tau_2 + \omega_3\tau_3)].
\end{aligned}$$

Considerando as frequências dos campos elétricos reais, e excitações perto da ressonância redefinimos  $\Omega$  como  $\Omega_{ij} = \omega_{ij} \pm i\Gamma_{ij}$  ( $i = a, b, c, d$ ; onde  $\Gamma_{ij}$  é o fator de amortecimento e escolhemos o sinal negativo por questão de convergência das integrais (notar que os intervalos de integração são negativos), e  $\omega_{ij} = (E_i - E_j)/\hbar$ ). Subtraindo as somas, agrupando os exponenciais, e integrando cada termo, sem esquecer que da seção 3.2.2  $\Omega_{ij} = -\Omega_{ij}^*$  (é dizer,  $\Omega_{ij} = \omega_{ij} - i\Gamma_{ij} = \omega_{ji} - i\Gamma_{ij}$ ), o qual será substituído no final, obtém-se:

$$\begin{aligned}
\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = & -\frac{N}{\varepsilon_0} \frac{e^4}{(i\hbar)^3} \sum_a \rho_0(a) \sum_{b,c,d} \int_{-\infty}^0 d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_3 \{ \\
& r_{ab}^\mu r_{bc}^\alpha r_{cd}^\beta r_{da}^\gamma \exp[i(\Omega_{bc} - \omega_1)\tau_1 + i(\Omega_{cd} - \omega_2)\tau_2 + i(\Omega_{da} - \omega_3)\tau_3] \\
& - r_{ab}^\alpha r_{bc}^\mu r_{cd}^\beta r_{da}^\gamma \exp[i(\Omega_{ab} - \omega_1)\tau_1 + i(\Omega_{cd} - \omega_2)\tau_2 + i(\Omega_{da} - \omega_3)\tau_3] \\
& - r_{ab}^\beta r_{bc}^\mu r_{cd}^\alpha r_{da}^\gamma \exp[i(\Omega_{ab} - \omega_2)\tau_2 + i(\Omega_{cd} - \omega_1)\tau_1 + i(\Omega_{da} - \omega_3)\tau_3] \\
& + r_{ab}^\beta r_{bc}^\alpha r_{cd}^\mu r_{da}^\gamma \exp[i(\Omega_{ab} - \omega_2)\tau_2 + i(\Omega_{bc} - \omega_1)\tau_1 + i(\Omega_{da} - \omega_3)\tau_3] \\
& - r_{ab}^\gamma r_{bc}^\mu r_{cd}^\alpha r_{da}^\beta \exp[i(\Omega_{ab} - \omega_3)\tau_3 + i(\Omega_{cd} - \omega_1)\tau_1 + i(\Omega_{da} - \omega_2)\tau_2] \\
& + r_{ab}^\gamma r_{bc}^\alpha r_{cd}^\mu r_{da}^\beta \exp[i(\Omega_{ab} - \omega_3)\tau_3 + i(\Omega_{bc} - \omega_1)\tau_1 + i(\Omega_{da} - \omega_2)\tau_2] \\
& + r_{ab}^\gamma r_{bc}^\beta r_{cd}^\mu r_{da}^\alpha \exp[i(\Omega_{ab} - \omega_3)\tau_3 + i(\Omega_{bc} - \omega_2)\tau_2 + i(\Omega_{da} - \omega_1)\tau_1] \\
& \left. - r_{ab}^\gamma r_{bc}^\beta r_{cd}^\alpha r_{da}^\mu \exp[i(\Omega_{ab} - \omega_3)\tau_3 + i(\Omega_{bc} - \omega_2)\tau_2 + i(\Omega_{cd} - \omega_1)\tau_1] \right\} \quad (\text{A.37})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = & -\frac{N}{\varepsilon_0} \frac{e^4}{(i\hbar)^3} \sum_a \rho_0(a) \sum_{b,c,d} \{ \\
& r_{ab}^\mu r_{bc}^\alpha r_{cd}^\beta r_{da}^\gamma \int_{-\infty}^0 d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \frac{\exp[i(\Omega_{bc} - \omega_1)\tau_1] \exp[i(\omega_{cd} - \Omega_2 + \Omega_{da} - \omega_3)\tau_2]}{i(\Omega_{da} - \omega_3)} \\
& - r_{ab}^\alpha r_{bc}^\mu r_{cd}^\beta r_{da}^\gamma \int_{-\infty}^0 d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \frac{\exp[i(\Omega_{ab} - \omega_1)\tau_1] \exp[i(\omega_{cd} - \Omega_2 + \Omega_{da} - \omega_3)\tau_2]}{i(\Omega_{da} - \omega_3)} \\
& - r_{ab}^\beta r_{bc}^\mu r_{cd}^\alpha r_{da}^\gamma \int_{-\infty}^0 d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \frac{\exp[i(\Omega_{ab} - \omega_2 + \Omega_{da} - \omega_3)\tau_2] \exp[i(\Omega_{cd} - \omega_1)\tau_1]}{i(\Omega_{da} - \omega_3)} \\
& + r_{ab}^\beta r_{bc}^\alpha r_{cd}^\mu r_{da}^\gamma \int_{-\infty}^0 d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \frac{\exp[i(\omega_{ab} - \Omega_2 + \Omega_{da} - \omega_3)\tau_2] \exp[i(\Omega_{bc} - \omega_1)\tau_1]}{i(\Omega_{da} - \omega_3)} \\
& - r_{ab}^\gamma r_{bc}^\mu r_{cd}^\alpha r_{da}^\beta \int_{-\infty}^0 d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \frac{\exp[i(\Omega_{cd} - \omega_1)\tau_1] \exp[i(\Omega_{da} - \omega_2 + \Omega_{ab} - \omega_3)\tau_2]}{i(\Omega_{ab} - \omega_3)} \\
& + r_{ab}^\gamma r_{bc}^\alpha r_{cd}^\mu r_{da}^\beta \int_{-\infty}^0 d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \frac{\exp[i(\Omega_{bc} - \omega_1)\tau_1] \exp[i(\Omega_{da} - \omega_2 + \Omega_{ab} - \omega_3)\tau_2]}{i(\Omega_{ab} - \omega_3)} \\
& + r_{ab}^\gamma r_{bc}^\beta r_{cd}^\mu r_{da}^\alpha \int_{-\infty}^0 d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \frac{\exp[i(\omega_{bc} - \Omega_2 + \Omega_{ab} - \omega_3)\tau_2] \exp[i(\Omega_{da} - \omega_1)\tau_1]}{i(\Omega_{ab} - \omega_3)} \\
& \left. - r_{ab}^\gamma r_{bc}^\beta r_{cd}^\alpha r_{da}^\mu \int_{-\infty}^0 d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \frac{\exp[i(\Omega_{bc} - \omega_2 + \Omega_{ab} - \omega_3)\tau_2] \exp[i(\Omega_{cd} - \omega_1)\tau_1]}{i(\Omega_{ab} - \omega_3)} \right\} \quad (\text{A.38})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = & -\frac{N}{\varepsilon_0} \frac{e^4}{(i\hbar)^3} \sum_a \rho_0(a) \sum_{b,c,d} \{ \\
& r_{ab}^\mu r_{bc}^\alpha r_{cd}^\beta r_{da}^\gamma \int_{-\infty}^0 d\tau_1 \frac{\exp[i(\Omega_{bc} - \omega_1 + \Omega_{ca} - \omega_2 - \omega_3)\tau_1]}{i^2(\Omega_{da} - \omega_3)(\Omega_{ca} - \omega_2 - \omega_3)} \\
& - r_{ab}^\alpha r_{bc}^\mu r_{cd}^\beta r_{da}^\gamma \int_{-\infty}^0 d\tau_1 \frac{\exp[i(\Omega_{ab} - \omega_1 + \Omega_{ca} - \omega_2 - \omega_3)\tau_1]}{i^2(\Omega_{da} - \omega_3)(\Omega_{ca} - \omega_2 - \omega_3)} \\
& - r_{ab}^\beta r_{bc}^\mu r_{cd}^\alpha r_{da}^\gamma \int_{-\infty}^0 d\tau_1 \frac{\exp[i(\Omega_{cd} - \omega_1 + \Omega_{db} - \omega_2 - \omega_3)\tau_1]}{i^2(\Omega_{da} - \omega_3)(\Omega_{db} - \omega_2 - \omega_3)} \\
& + r_{ab}^\beta r_{bc}^\alpha r_{cd}^\mu r_{da}^\gamma \int_{-\infty}^0 d\tau_1 \frac{\exp[i(\Omega_{bc} - \omega_1 + \Omega_{db} - \omega_2 - \omega_3)\tau_1]}{i^2(\Omega_{da} - \omega_3)(\Omega_{db} - \omega_2 - \omega_3)} \quad (\text{A.39}) \\
& - r_{ab}^\gamma r_{bc}^\mu r_{cd}^\alpha r_{da}^\beta \int_{-\infty}^0 d\tau_1 \frac{\exp[i(\Omega_{cd} - \omega_1 + \Omega_{db} - \omega_2 - \omega_3)\tau_1]}{i^2(\Omega_{ab} - \omega_3)(\Omega_{db} - \omega_2 - \omega_3)} \\
& + r_{ab}^\gamma r_{bc}^\alpha r_{cd}^\mu r_{da}^\beta \int_{-\infty}^0 d\tau_1 \frac{\exp[i(\Omega_{bc} - \omega_1 + \Omega_{db} - \omega_2 - \omega_3)\tau_1]}{i^2(\Omega_{ab} - \omega_3)(\Omega_{db} - \omega_2 - \omega_3)} \\
& + r_{ab}^\gamma r_{bc}^\beta r_{cd}^\mu r_{da}^\alpha \int_{-\infty}^0 d\tau_1 \frac{\exp[i(\Omega_{da} - \omega_1 + \Omega_{ac} - \omega_2 - \omega_3)\tau_1]}{i^2(\Omega_{ab} - \omega_3)(\Omega_{ac} - \omega_2 - \omega_3)} \\
& - r_{ab}^\gamma r_{bc}^\beta r_{cd}^\alpha r_{da}^\mu \int_{-\infty}^0 d\tau_1 \frac{\exp[i(\Omega_{cd} - \omega_1 + \Omega_{ac} - \omega_2 - \omega_3)\tau_1]}{i^2(\Omega_{ab} - \omega_3)(\Omega_{ac} - \omega_2 - \omega_3)} \}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = & -\frac{N}{\varepsilon_0} \frac{e^4}{(i\hbar)^3} \sum_a \rho_0(a) \sum_{b,c,d} \left\{ \frac{r_{ab}^\mu r_{bc}^\alpha r_{cd}^\beta r_{da}^\gamma}{i^3(\Omega_{da} - \omega_3)(\Omega_{ca} - \omega'_{23})(\Omega_{ba} - \omega'_{13})} - \right. \\
& \frac{r_{ab}^\alpha r_{bc}^\mu r_{cd}^\beta r_{da}^\gamma}{i^3(\Omega_{da} - \omega_3)(\Omega_{ca} - \omega'_{23})(\Omega_{cb} - \omega'_{13})} - \frac{r_{ab}^\beta r_{bc}^\mu r_{cd}^\alpha r_{da}^\gamma}{i^3(\Omega_{da} - \omega_3)(\Omega_{db} - \omega'_{23})(\Omega_{cb} - \omega'_{13})} + \\
& \frac{r_{ab}^\beta r_{bc}^\alpha r_{cd}^\mu r_{da}^\gamma}{i^3(\Omega_{da} - \omega_3)(\Omega_{db} - \omega'_{23})(\Omega_{dc} - \omega'_{13})} - \frac{r_{ab}^\gamma r_{bc}^\mu r_{cd}^\alpha r_{da}^\beta}{i^3(\Omega_{ab} - \omega_3)(\Omega_{db} - \omega'_{23})(\Omega_{cb} - \omega'_{13})} + \\
& \frac{r_{ab}^\gamma r_{bc}^\alpha r_{cd}^\mu r_{da}^\beta}{i^3(\Omega_{ab} - \omega_3)(\Omega_{db} - \omega'_{23})(\Omega_{dc} - \omega'_{13})} + \frac{r_{ab}^\gamma r_{bc}^\beta r_{cd}^\mu r_{da}^\alpha}{i^3(\Omega_{ab} - \omega_3)(\Omega_{ac} - \omega'_{23})(\Omega_{dc} - \omega'_{13})} - \\
& \left. \frac{r_{ab}^\gamma r_{bc}^\beta r_{cd}^\alpha r_{da}^\mu}{i^3(\Omega_{ab} - \omega_3)(\Omega_{ac} - \omega'_{23})(\Omega_{ad} - \omega'_{13})} \right\}, \quad (\text{A.40})
\end{aligned}$$

onde temos definido  $\omega'_{ij} = \sum_i^j \omega_i$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ). Pela propriedade de simetria de perturbação intrínseca inserimos  $S_T/3!$  na Eq. A.40, onde  $S_T$  indica a soma sobre todas as possível permutações dos pares  $(\mu, \omega_\sigma)$ ,  $(\alpha, \omega_1)$ ,  $(\beta, \omega_2)$  e  $(\gamma, \omega_3)$ , e fatorizando os termos imaginários dos denominadores temos que  $(i^3)(i^3) = i^6 = -1$ , assim, a Eq. A.40 torna-se:

$$\begin{aligned}
\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) &= \frac{N e^4 S_T}{\varepsilon_0 \hbar^3 3!} \sum_a \rho_0(a) \sum_b \sum_c \sum_d \{ \\
&\frac{r_{ab}^\mu r_{bc}^\alpha r_{cd}^\beta r_{da}^\gamma}{(\Omega_{da} - \omega_3)(\Omega_{ca} - \omega'_{23})(\Omega_{ba} - \omega'_{13})} - \frac{r_{ab}^\alpha r_{bc}^\mu r_{cd}^\beta r_{da}^\gamma}{(\Omega_{da} - \omega_3)(\Omega_{ca} - \omega'_{23})(\Omega_{cb} - \omega'_{13})} - \\
&\frac{r_{ab}^\beta r_{bc}^\mu r_{cd}^\alpha r_{da}^\gamma}{(\Omega_{da} - \omega_3)(\Omega_{db} - \omega'_{23})(\Omega_{cb} - \omega'_{13})} + \frac{r_{ab}^\beta r_{bc}^\alpha r_{cd}^\mu r_{da}^\gamma}{(\Omega_{da} - \omega_3)(\Omega_{db} - \omega'_{23})(\Omega_{dc} - \omega'_{13})} - \\
&\frac{r_{ab}^\gamma r_{bc}^\mu r_{cd}^\alpha r_{da}^\beta}{(\Omega_{ab} - \omega_3)(\Omega_{db} - \omega'_{23})(\Omega_{cb} - \omega'_{13})} + \frac{r_{ab}^\gamma r_{bc}^\alpha r_{cd}^\mu r_{da}^\beta}{(\Omega_{ab} - \omega_3)(\Omega_{db} - \omega'_{23})(\Omega_{dc} - \omega'_{13})} + \\
&\left. \frac{r_{ab}^\gamma r_{bc}^\beta r_{cd}^\mu r_{da}^\alpha}{(\Omega_{ab} - \omega_3)(\Omega_{ac} - \omega'_{23})(\Omega_{dc} - \omega'_{13})} - \frac{r_{ab}^\gamma r_{bc}^\beta r_{cd}^\alpha r_{da}^\mu}{(\Omega_{ab} - \omega_3)(\Omega_{ac} - \omega'_{23})(\Omega_{ad} - \omega'_{13})} \right\}. \tag{A.41}
\end{aligned}$$

Portanto, pela propriedade de simetria de perturbação intrínseca, temos que, ao trocar a ordem na interação dos campos elétricos,  $\chi^{(3)}$  se mantém invariante. A seguir faremos uso desta propriedade e fatorizaremos o segundo, terceiro e quinto termo, e, logo, o quarto, sexto e sétimo termo.

Trabalhando com o segundo, terceiro e quinto termo da Eq. A.41: trocamos  $(\alpha, \omega_1) \rightarrow (\beta, \omega_2)$  no terceiro termo, e no quinto termo trocamos  $(\alpha, \omega_1) \rightarrow (\gamma, \omega_3)$  e logo  $(\beta, \omega_2) \rightarrow (\gamma, \omega_3)$ , assim, obtemos:

$$\begin{aligned}
&-\frac{r_{ab}^\alpha r_{bc}^\mu r_{cd}^\beta r_{da}^\gamma}{(\Omega_{da} - \omega_3)(\Omega_{ca} - \omega'_{23})(\Omega_{cb} - \omega'_{13})} - \frac{r_{ab}^\beta r_{bc}^\mu r_{cd}^\alpha r_{da}^\gamma}{(\Omega_{da} - \omega_3)(\Omega_{db} - \omega'_{23})(\Omega_{cb} - \omega'_{13})} - \\
&\frac{r_{ab}^\gamma r_{bc}^\mu r_{cd}^\alpha r_{da}^\beta}{(\Omega_{ab} - \omega_3)(\Omega_{db} - \omega'_{23})(\Omega_{cb} - \omega'_{13})} = -\frac{r_{ab}^\alpha r_{bc}^\mu r_{cd}^\beta r_{da}^\gamma}{(\Omega_{da} - \omega_3)(\Omega_{ca} - \omega'_{23})(\Omega_{ab} - \omega_1)}. \tag{A.42}
\end{aligned}$$

Agora, trabalhando com o quarto, sexto e sétimo termo da Eq. A.41: trocamos  $(\alpha, \omega_1) \rightarrow (\beta, \omega_2)$  no quarto termo, no sexto trocamos  $(\alpha, \omega_1) \rightarrow (\gamma, \omega_3)$  e, logo,  $(\beta, \omega_2) \rightarrow (\gamma, \omega_3)$ , e no sétimo termo trocamos  $(\alpha, \omega_1) \rightarrow (\gamma, \omega_3)$ , assim:

$$\begin{aligned}
&\frac{r_{ab}^\beta r_{bc}^\alpha r_{cd}^\mu r_{da}^\gamma}{(\Omega_{da} - \omega_3)(\Omega_{db} - \omega'_{23})(\Omega_{dc} - \omega'_{13})} + \frac{r_{ab}^\gamma r_{bc}^\alpha r_{cd}^\mu r_{da}^\beta}{(\Omega_{ab} - \omega_3)(\Omega_{db} - \omega'_{23})(\Omega_{dc} - \omega'_{13})} + \\
&\frac{r_{ab}^\gamma r_{bc}^\beta r_{cd}^\mu r_{da}^\alpha}{(\Omega_{ab} - \omega_3)(\Omega_{ac} - \omega'_{23})(\Omega_{dc} - \omega'_{13})} = \frac{r_{ab}^\alpha r_{bc}^\beta r_{cd}^\mu r_{da}^\gamma}{(\Omega_{da} - \omega_3)(\Omega_{ab} - \omega_1)(\Omega_{ac} - \omega'_{12})}. \tag{A.43}
\end{aligned}$$

Utilizando a propriedade de simetria de perturbação intrínseca no oitavo termo da Eq. A.41, obtemos:

$$\frac{-r_{ab}^{\gamma} r_{bc}^{\beta} r_{cd}^{\alpha} r_{da}^{\mu}}{(\Omega_{ab} - \omega_3)(\Omega_{ac} - \omega'_{23})(\Omega_{ad} - \omega'_{13})} = \frac{-r_{ab}^{\alpha} r_{bc}^{\beta} r_{cd}^{\gamma} r_{da}^{\mu}}{(\Omega_{ab} - \omega_1)(\Omega_{ac} - \omega'_{12})(\Omega_{ad} - \omega'_{13})}, \quad (\text{A.44})$$

onde se tem trocado  $(\alpha, \omega_1) \rightarrow (\beta, \omega_2)$ , logo  $(\alpha, \omega_1) \rightarrow (\gamma, \omega_3)$  e por último  $(\beta, \omega_2) \rightarrow (\gamma, \omega_3)$ . Substituindo os resultados das equações A.42, A.43 e A.44 na Eq. A.41, obtemos que:

$$\begin{aligned} \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega_{\sigma}; \omega_1, \omega_2, \omega_3) &= \frac{N e^4 S_T}{\varepsilon_0 \hbar^3 3!} \sum_a \rho_0(a) \sum_{b,c,d} \left\{ \frac{r_{ab}^{\mu} r_{bc}^{\alpha} r_{cd}^{\beta} r_{da}^{\gamma}}{(\Omega_{da} - \omega_3)(\Omega_{ca} - \omega'_{23})(\Omega_{ba} - \omega'_{13})} - \right. \\ &\quad \frac{r_{ab}^{\alpha} r_{bc}^{\mu} r_{cd}^{\beta} r_{da}^{\gamma}}{(\Omega_{da} - \omega_3)(\Omega_{ca} - \omega'_{23})(\Omega_{ab} - \omega_1)} + \frac{r_{ab}^{\alpha} r_{bc}^{\beta} r_{cd}^{\mu} r_{da}^{\gamma}}{(\Omega_{da} - \omega_3)(\Omega_{ab} - \omega_1)(\Omega_{ac} - \omega'_{12})} - \\ &\quad \left. \frac{r_{ab}^{\alpha} r_{bc}^{\beta} r_{cd}^{\gamma} r_{da}^{\mu}}{(\Omega_{ab} - \omega_1)(\Omega_{ac} - \omega'_{12})(\Omega_{ad} - \omega'_{13})} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.45})$$

Considerando só os primeiros 4 níveis de energia (ou seja, o estado fundamental e os três primeiros estados excitados, sendo  $a = 0$ ,  $b = 3$ ,  $c = 2$  e  $d = 1$ ), e que o sistema inicialmente estava no estado fundamental, (ou seja,  $\rho_0(0) = 1$ ), a susceptibilidade de terceira ordem, nestas condições, é dada por:

$$\begin{aligned} \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega_{\sigma}; \omega_1, \omega_2, \omega_3) &= \frac{N e^4 S_T}{\varepsilon_0 \hbar^3 3!} \left\{ \frac{r_{03}^{\mu} r_{32}^{\alpha} r_{21}^{\beta} r_{10}^{\gamma}}{(\Omega_{10} - \omega_3)(\Omega_{20} - \omega'_{23})(\Omega_{30} - \omega'_{13})} + \right. \\ &\quad \frac{r_{03}^{\alpha} r_{32}^{\mu} r_{21}^{\beta} r_{10}^{\gamma}}{(\Omega_{10} - \omega_3)(\Omega_{20} - \omega'_{23})(\Omega_{30} + \omega_1)} + \\ &\quad \frac{r_{03}^{\alpha} r_{32}^{\beta} r_{21}^{\mu} r_{10}^{\gamma}}{(\Omega_{10} - \omega_3)(\Omega_{30} + \omega_1)(\Omega_{20} + \omega'_{12})} + \\ &\quad \left. \frac{r_{03}^{\alpha} r_{32}^{\beta} r_{21}^{\gamma} r_{10}^{\mu}}{(\Omega_{30} + \omega_1)(\Omega_{20} + \omega'_{12})(\Omega_{10} + \omega'_{13})} \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.46})$$

onde  $\Omega_{mn} = \omega_{mn} - i\Gamma_{mn}$  com  $m, n = 0, 1, 2, 3$ ,  $\omega'_{ij} = \sum_i^j \omega_i$  com  $i, j = 1, 2, 3$  e  $\omega_{\sigma} = \omega'_{13}$ .

Para um caso específico como a geração de terceiro harmônico ( $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$ ), a susceptibilidade de terceira ordem é dada por:

$$\begin{aligned}
\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = \frac{N e^4 S_T}{\varepsilon_0 \hbar^3 3!} \left\{ \frac{r_{03}^\mu r_{32}^\alpha r_{21}^\beta r_{10}^\gamma}{(\Omega_{10} - \omega)(\Omega_{20} - 2\omega)(\Omega_{30} - 3\omega)} + \right. \\
\frac{r_{03}^\alpha r_{32}^\mu r_{21}^\beta r_{10}^\gamma}{(\Omega_{10} - \omega)(\Omega_{20} - 2\omega)(\Omega_{30} + \omega)} + \\
\frac{r_{03}^\alpha r_{32}^\beta r_{21}^\mu r_{10}^\gamma}{(\Omega_{10} - \omega)(\Omega_{30} + \omega)(\Omega_{20} + 2\omega)} + \\
\left. \frac{r_{03}^\alpha r_{32}^\beta r_{21}^\gamma r_{10}^\mu}{(\Omega_{30} + \omega)(\Omega_{20} + 2\omega)(\Omega_{10} + 3\omega)} \right\}, \tag{A.47}
\end{aligned}$$

e da suma de todas as possíveis permutações se obtém 24 termos, dos quais os 4 termos mostrados na Eq. A.47 repetem-se 6 vezes cada um, portanto temos que

$$\begin{aligned}
\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = \frac{N e^4}{\varepsilon_0 \hbar^3} \left\{ \frac{r_{03}^\mu r_{32}^\alpha r_{21}^\beta r_{10}^\gamma}{(\Omega_{10} - \omega)(\Omega_{20} - 2\omega)(\Omega_{30} - 3\omega)} + \right. \\
\frac{r_{03}^\alpha r_{32}^\mu r_{21}^\beta r_{10}^\gamma}{(\Omega_{10} - \omega)(\Omega_{20} - 2\omega)(\Omega_{30} + \omega)} + \\
\frac{r_{03}^\alpha r_{32}^\beta r_{21}^\mu r_{10}^\gamma}{(\Omega_{10} - \omega)(\Omega_{20} + 2\omega)(\Omega_{30} + \omega)} + \\
\left. \frac{r_{03}^\alpha r_{32}^\beta r_{21}^\gamma r_{10}^\mu}{(\Omega_{10} + 3\omega)(\Omega_{20} + 2\omega)(\Omega_{30} + \omega)} \right\}. \tag{A.48}
\end{aligned}$$

## APÊNDICE B - POTENCIAL SEMI-PARABÓLICO

A seguir vamos a encontrar as soluções para a equação de Shrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dX^2} \Phi(X) + V_0(X)\Phi(X) = E_X \Phi(X). \quad (\text{B.1})$$

para um potencial semi-parabólico ( $X > 0$ ):

$$V_0(X) = \begin{cases} \frac{1}{2}M\omega_0^2 X^2, & X > 0, \\ \infty, & X \leq 0. \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

Para isso partimos da solução do oscilador harmônico simples, quando  $V_0(X) = \frac{1}{2}M\omega_0^2 X^2$  para todo  $X$ , dada por:

$$\Phi(X) = N_n \exp(-a^2 X^2/2) H_n(aX), \quad (\text{B.3})$$

$$E_X = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0, \quad (n = 0, 1, 2, \dots), \quad (\text{B.4})$$

onde  $a = \sqrt{M\omega_0/\hbar}$ ,  $N_n = [\sqrt{\pi}2^n n!/a]^{-1/2}$ . Aqui,  $H_n$  são polinômios de Hermite da ordem  $n$ . Esta solução cumpre que  $\Phi(X) = 0$  quando  $X \rightarrow \pm\infty$ , também que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Phi(X)^2 dX = 2 \int_0^{\infty} \Phi(X)^2 dX \quad (\text{B.5})$$

já que  $\Phi(X)^2$  sempre é uma função par.

No caso do potencial semi-parabólico, deve-se cumprir que além de  $\Phi(X) = 0$  quando  $X \rightarrow \infty$ ,  $\Phi(X) = 0$  quando  $X = 0$ . Isso só acontece quando  $H_n(0) = 0$ , conseqüentemente, só as funções de Hermite ímpares podem ser soluções para este problema. Portanto, as soluções são dadas por:

$$\Phi(X) = N_m \exp(-a^2 X^2/2) H_m(aX), \quad (\text{B.6})$$

$$E_X = \left(m + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0, \quad (m = 1, 3, 5 \dots), \quad (\text{B.7})$$



onde  $N_m = [\sqrt{\pi}2^{m-1}m!/a]^{-1/2}$ . Da eq. B.5 temos que  $N_m^2 = N_n^2/2$ .

Fazendo  $m \rightarrow 2l + 1$  nas equações anteriores:

$$\Phi(X) = N_l \exp(-a^2 X^2/2) H_{2l+1}(aX), \quad (\text{B.8})$$

$$E_X = \left(2l + \frac{3}{2}\right) \hbar\omega_0, \quad (l = 0, 1, 2, \dots), \quad (\text{B.9})$$

onde  $N_l = [\sqrt{\pi}2^{2l}(2l+1)!/a]^{-1/2}$ .

## APÊNDICE C - CÁLCULOS COMPLEMENTÁRIOS

### C.1. Demonstração da Eq. 3.7

Desconsiderando os termos anarmônicos  $\xi^{(2)}x^2 + \xi^{(3)}x^3 + \dots$  na Eq. 3.4, e considerando o campo elétrico dado pela Eq. 3.5, temos que:

$$m \left[ \frac{d^2x}{dt^2} + 2\Gamma \frac{dx}{dt} + \Omega^2 x \right] = -\frac{e}{2} [E_1(e^{-i\omega_1 t} + e^{i\omega_1 t}) + E_2(e^{-i\omega_2 t} + e^{i\omega_2 t})]. \quad (\text{C.1})$$

A solução particular  $x_p(t)$  neste caso vem dada por:

$$x_p(t) = A_{-1}e^{-i\omega_1 t} + A_{+1}e^{i\omega_1 t} + A_{-2}e^{-i\omega_2 t} + A_{+2}e^{i\omega_2 t} \quad (\text{C.2})$$

com

$$\frac{dx_p(t)}{dt} = -i\omega_1 A_{-1}e^{-i\omega_1 t} + i\omega_1 A_{+1}e^{i\omega_1 t} - i\omega_2 A_{-2}e^{-i\omega_2 t} + i\omega_2 A_{+2}e^{i\omega_2 t} \quad (\text{C.3})$$

$$\frac{d^2x_p(t)}{dt^2} = -\omega_1^2 A_{-1}e^{-i\omega_1 t} - \omega_1^2 A_{+1}e^{i\omega_1 t} - \omega_2^2 A_{-2}e^{-i\omega_2 t} - \omega_2^2 A_{+2}e^{i\omega_2 t}. \quad (\text{C.4})$$

Substituindo as Eqs. C.2, C.3 e C.4 na Eq. C.1, agrupando os termos e dividindo todo por  $m$ , temos:

$$\begin{aligned} & \left[ (-\omega_1^2 - 2\Gamma i\omega_1 + \Omega^2) A_{-1} + \frac{eE_1}{2m} \right] e^{-i\omega_1 t} + \left[ (-\omega_1^2 + 2\Gamma i\omega_1 + \Omega^2) A_{+1} + \frac{eE_1}{2m} \right] e^{i\omega_1 t} + \\ & \left[ (-\omega_2^2 - 2\Gamma i\omega_2 + \Omega^2) A_{-2} + \frac{eE_2}{2m} \right] e^{-i\omega_2 t} + \left[ (-\omega_2^2 + 2\Gamma i\omega_2 + \Omega^2) A_{+2} + \frac{eE_2}{2m} \right] e^{i\omega_2 t} = 0 \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

de onde obtemos que:

$$\begin{aligned}
A_{-1} &= -\frac{eE_1}{2m} \frac{1}{\Omega^2 - 2i\Gamma\omega_1 - \omega_1^2} \\
A_{+1} &= -\frac{eE_1}{2m} \frac{1}{\Omega^2 + 2i\Gamma\omega_1 - \omega_1^2} \\
A_{-2} &= -\frac{eE_2}{2m} \frac{1}{\Omega^2 - 2i\Gamma\omega_2 - \omega_1^2} \\
A_{+2} &= -\frac{eE_2}{2m} \frac{1}{\Omega^2 + 2i\Gamma\omega_2 - \omega_2^2}
\end{aligned} \tag{C.6}$$

Substituindo estes resultados na Eq. C.2, obtemos a solução da Eq. C.1, dada por:

$$\begin{aligned}
x_p(t) &= -\frac{eE_1}{2m} \frac{e^{-i\omega_1 t}}{\Omega^2 - 2i\Gamma\omega_1 - \omega_1^2} - \frac{eE_1}{2m} \frac{e^{i\omega_1 t}}{\Omega^2 + 2i\Gamma\omega_1 - \omega_1^2} \\
&\quad - \frac{eE_2}{2m} \frac{e^{-i\omega_2 t}}{\Omega^2 - 2i\Gamma\omega_1 - \omega_1^2} - \frac{eE_2}{2m} \frac{e^{i\omega_2 t}}{\Omega^2 + 2i\Gamma\omega_2 - \omega_2^2} \\
&= -\frac{eE_1}{2m} \frac{e^{-i\omega_1 t}}{\Omega^2 - 2i\Gamma\omega_1 - \omega_1^2} - \frac{eE_2}{2m} \frac{e^{-i\omega_2 t}}{\Omega^2 - 2i\Gamma\omega_1 - \omega_1^2} + c.c.
\end{aligned} \tag{C.7}$$

## C.2. Demonstração da Eq. 3.17

Quando o sistema está em estado de equilíbrio  $H_I(t) = 0$  e  $\rho(t) = \rho_0$ , então, a equação 3.15 torna-se:

$$i\hbar \frac{d\rho_0}{dt} = [H_0, \rho_0] \tag{C.8}$$

onde  $H_0$  é o Hamiltoniano do sistema e  $\rho_0 = \eta \exp(-H_0/kT)$  é o operador densidade no equilíbrio térmico. Sendo  $k$  a constante de Boltzmann e  $\eta$  a constante de normalização. Como  $\rho_0$  é independente do tempo, então,  $\frac{d\rho_0}{dt} = 0$ , assim:

$$i\hbar \frac{d\rho_0}{dt} = 0 \tag{C.9}$$

Por outro lado,  $\exp(-H_0/kT)$  pode ser expandida em series de potencias:

$$\exp(-H_0/kT) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left( -\frac{H_0}{kT} \right)^k, \tag{C.10}$$

então,

$$\rho_0 = \eta \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left( -\frac{H_0}{kT} \right)^k \quad (\text{C.11})$$

Portanto:

$$\begin{aligned} [H_0, \rho_0] &= [H_0, \eta \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left( -\frac{H_0}{kT} \right)^k] \\ &= H_0 \eta \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left( -\frac{H_0}{kT} \right)^k - \eta \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left( -\frac{H_0}{kT} \right)^k H_0 \\ &= -\eta \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{1}{(kT)^k} (-H_0)^{k+1} + \eta \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{1}{(kT)^k} (-H_0)^{k+1} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

Das eqs. C.9 e C.12, temos que:

$$i\hbar \frac{d\rho_0}{dt} = [H_0, \rho_0] = 0 \quad (\text{C.13})$$

## ANEXO A - PUBLICAÇÕES



ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SciVerse ScienceDirect

Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications 11 (2013) 8–14

**PHOTONICS AND  
NANOSTRUCTURES**  
Fundamentals and Applications
[www.elsevier.com/locate/photronics](http://www.elsevier.com/locate/photronics)

## Crossover from strong to weak exciton confinement and third-harmonic generation on one-dimensional quantum dots

 Jessica E.Q. Bautista, Marcelo L. Lyra<sup>\*</sup>, R.P.A. Lima

*Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-970 Maceió, AL, Brazil*

Received 2 April 2012; accepted 30 June 2012

Available online 6 July 2012

### Abstract

We study the effects of exciton confinement on the nonlinear optical susceptibility of one-dimensional quantum dots. We use a direct numerical diagonalization to obtain the eigenenergies and eigenstates of the discretized Hamiltonian representing an electron–hole pair confined by a semiparabolic potential and interacting with each other via a Coulomb potential. Density matrix perturbation theory is used to compute the nonlinear optical susceptibilities due to third-harmonic generation and the corresponding nonlinear corrections to the refractive index and absorption coefficient. These quantities are analyzed as a function of ratio between the confinement length  $L$  and the exciton Bohr radius  $a_0$ . The Coulomb potential degrades the uniformity of the level separation. We show that this effect promotes the emergence of multiple resonance peaks in the third-harmonic generation spectrum. In the weak confinement regime  $\beta = La_0 \gg 1$ , the third-order susceptibility is shown to decay as  $1/\beta^8$  due to the prevalence of the hydrogenoid character of the exciton eigenstates.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

*Keywords:* Excitons; Quantum-dots; Nonlinear optical properties

### 1. Introduction

Low-dimensional semiconductor structures have been considered as potential candidates for new active electro-optical devices due to their unique properties resulting from the electronic confinement [1]. The dimensions, geometry and composition of these systems can be experimentally controlled using advanced experimental techniques, including molecular beam epitaxy and chemical vapor deposition. The diversity of possible structures, such as quantum dots, quantum wires and quantum wells, has motivated an

extensive theoretical interest in the study of the electronic and optical properties of low-dimensional semiconductors [2–24].

In particular, semiconductor quantum wells and quantum dots have been explored in the development of new devices operating in the optical and infrared regions [25–31]. These structures show enhanced nonlinear optical susceptibilities as compared with those of bulk semiconductors. Such increase in the nonlinear optical susceptibilities due to intersubband transitions is directly related to the strength of the confinement potential. Several experimental and theoretical investigations have indeed reported very large second and third-order harmonic generation in quantum dots [12–19,22,24,32–34].

The influence of the electronic confinement is more pronounced in quantum dots than in quantum wells,

<sup>\*</sup> Corresponding author.

*E-mail addresses:* [marcelo@if.ufal.br](mailto:marcelo@if.ufal.br), [rodrigo@fis.ufal.br](mailto:rodrigo@fis.ufal.br) (M.L. Lyra).

thus leading to very large nonlinearities in these structures. In particular, semiconductor quantum wells and quantum dots with a semiparabolic confinement potential can support a multiple resonance due to the uniform spacing of the subbands which results in an additional increase of the nonlinear susceptibilities [17–19], as compared with the one attained under an asymmetric rectangular confinement potential [3,16]. Within this context, the excitonic contribution to the optical nonlinearity of semiconductor quantum dots have been considered because excitonic transitions play a significant role in the low-temperature optical properties of semiconductors [12].

Recent studies have addressed to the influence of exciton transitions to several nonlinear optical properties including optical rectification, second and third-order harmonic generation and their corresponding contributions to the refraction index and absorption coefficient [12–19,22]. However, most of these studies concentrate in the strong confinement regime on which the Coulombian electron–hole interaction can be disregarded. In the opposite regime of weak confinement, the electron–hole interaction predominates over the confinement potential. The interplay between these two contributions have been less explored in the literature due to the absence of an exact solution of the full Hamiltonian. Along this line, analytic expressions for the ground-state exciton energy in a two-dimensional quantum dot has been obtained when the Coulomb potential is replaced by a non-local projective operator [10]. The same methodology was used to compute the binding energy between an electron and an hydrogenoid impurity [9]. Numerical solutions of Hamiltonian models containing an electron in a confined geometry interacting with a hydrogenoid impurity have been used to compute the energy level distribution, the linear absorption coefficient and oscillator strengths [7,8]. However, a detailed study of the interplay between the confinement and the electron–hole interaction on the exciton-mediated third-harmonic generation process in quantum dots is still lacking.

In this work, we address the above question by numerically computing the eigenenergies and corresponding eigenfunctions of the full Hamiltonian for an electron–hole system in a one-dimensional quantum dot with a semiparabolic potential. The Hamiltonian introduces two typical length scales, namely, the confinement length  $L$  and the exciton effective Bohr radius  $a_0$ . We compute the eigenenergies of the lowest levels as a function of the scale ratio  $L/a_0$  which allows us to follow the crossover from the strong to the weak

confinement regimes. Further, we will use a perturbative density matrix formulation to obtain the contribution of the third-harmonic generation process to the nonlinear optical susceptibility. We will be mainly interested in analyze the dependence of the nonlinear susceptibility spectrum on the scale ratio  $L/a_0$  as the confinement becomes weaker and the multi-resonance condition breaks down. Finally, we will also report the corresponding nonlinear contributions for the refraction index and absorption coefficient for distinct confinement regimes.

In the next section, we will present the Hamiltonian model for a coupled electron–hole pair confined by a semiparabolic potential in a one-dimensional quantum dot and will present the main formalism used to compute the third-harmonic generation susceptibility. In Section 3 we present our main results with emphasis in the crossover from the strong to the weak confinement regimes. In Section 4, we summarize and draw our main conclusions.

## 2. Model and formalism

In the framework of the effective-mass approximation, the excitonic Hamiltonian in a one-dimensional quantum dot confined by a semiparabolic potential can be written as [17–19]

$$\mathcal{H} = \frac{p_e^2}{2m_e^*} + \frac{p_h^2}{2m_h^*} + V_0^e(x_e) + V_0^h(x_h) - \frac{q^2}{4\pi\epsilon|x_e - x_h|}, \quad (1)$$

where the subindices  $e$  and  $h$  refer to the electron and to the hole, respectively.  $m_e$  and  $m_h$  stand for the effective masses and  $\epsilon$  is the permittivity of the semiconductor material. The confining potential  $V_0$  will be considered to be a semiparabolic one with the same oscillation frequency for both electron and hole. The above Hamiltonian can be rewritten using the center of mass  $X = (m_e^*x_e + m_h^*x_h)/(m_e + m_h)$  and relative  $x = x_e - x_h$  coordinates as  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_X + \mathcal{H}_x$ , where

$$\mathcal{H}_X = \frac{P^2}{2M} + \frac{M\omega_0^2 X^2}{2}, \quad (2)$$

$$\mathcal{H}_x = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega_0^2 x^2}{2} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon|x|}, \quad (3)$$

where  $M = m_e^* + m_h^*$ ,  $1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$  ( $\mu$  is the reduced mass of the electron–hole pair).  $P$  and  $p$  are

the center of mass and relative motion momenta, respectively.

The Hamiltonian operator associated with the center of mass motion is that of an harmonic oscillator restricted to  $X > 0$ , for which the eigenfunctions as associated eigenenergies are analytically known (odd solutions of the unrestricted harmonic oscillator). In which concerns to the relative electron–hole motion, the time-independent Schrödinger equation for the full Hamiltonian has no analytic solution. In terms of the typical length scale of the oscillations  $L = \sqrt{\hbar/m\omega_0}$  (used as the characteristic confinement length) and the effective Bohr radius of the electron–hole pair  $a_0 = 4\pi\epsilon\hbar^2/(\mu q^2)$ , it can be put in the form

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial u^2} + u^2 - \frac{2\beta}{|u|}\right]\Phi(u) = \frac{2E}{\hbar\omega_0}\Phi(u) \quad (4)$$

where  $u = x/L$ , and  $\beta = L/a_0$  is the confinement parameter.

In the present work, we solved numerically the above Schrödinger equation by discretizing the dimensionless coordinate  $u$  in a very large number of points. In practice, we considered a maximum value  $x_{max}$  much larger than the characteristic confinement length and divided this segment in a large number  $N$  of equally spaced points. Using a standard finite-difference approach, the resulting discrete equation is found to be

$$-\Phi_{j+1} - \Phi_{j-1} + \left[2 + j^2 S^4 - \frac{2\beta S}{j}\right]\Phi_j = \frac{2ES^2}{\hbar\omega_0}\Phi_j, \quad (5)$$

where  $j = 1, 2, \dots, N$  and  $S = u_{max}/N$  is the dimensionless step size ( $u_{max} = x_{max}/L$ ). A direct numerical matrix diagonalization thus provide the discretized solution for the eigenfunctions and their respective eigenenergies. It has been shown that this procedure gives very precise results for the lowest level states whenever the discretization step  $x_{max}/N$  is much smaller than the length scales  $L$  and  $a_0$  [7,8].

In this work, we will be interested in compute the contribution of the excitonic transitions to the nonlinear response to an optical radiation field of frequency  $\omega$ . In particular, we will consider the third-harmonic generation process on which the system absorbs three photons from the radiation field and emits a single photon of frequency  $3\omega$ . Within a density matrix perturbation formalism and considering the first four energy levels, the third-harmonic generation nonlinear susceptibility is given by  $\chi^{(3)}(3\omega) = A \tilde{\chi}^{(3)}(3\omega)$ , where  $A = (q^4 NL^4)/$

$(\epsilon_0(\hbar\omega_0)^3)$  and  $\tilde{\chi}^{(3)}(3\omega)$  is a dimensionless susceptibility given by [35,36]

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}^{(3)}(3\omega) = & M_{01}M_{12}M_{23}M_{30} \times [f_1^-(\omega)f_2^-(\omega)f_3^-(\omega) \\ & + f_1^-(\omega)f_2^-(\omega)g_3(\omega)f_1^-(\omega)f_2^+(\omega)g_3(\omega) \\ & + g_1(\omega)f_2^+(\omega)g_3(\omega)] \end{aligned} \quad (6)$$

with

$$M_{nm} = \langle \Phi_m | u | \Phi_n \rangle \quad (7)$$

$$f_n^\pm(\omega) = \omega_0 / (\omega_{n0} \pm n\omega - i\Gamma_{n0}) \quad (8)$$

$$g_n(\omega) = \omega_0 / (\omega_{n0} + 3\omega/n - i\Gamma_{n0}). \quad (9)$$

Here  $|\Phi_n\rangle = \sum_j \Phi_j^n |j\rangle$  is the eigenvector corresponding to the  $n$ -th eigenstate.  $\Gamma_{n0}$  is the line width associated with the transition between the  $n$ -th and the ground states and  $\omega_{n0} = (E_n - E_0)/\hbar$ . The first term of Eq. (6) predominates under a triple resonance condition. In our present model, this condition is achieved in the strong confinement regime. The other three terms can become relevant in the weaker confinement regime for which no triple resonance is anticipated.

The third-harmonic generation contribution to the nonlinear refractive index and absorption coefficient can be readily obtained from the nonlinear susceptibility as [35,36]

$$n_2(\omega) = \frac{3R\chi^{(3)}(3\omega)}{4\epsilon_0 n_0^2 c} \quad (10)$$

$$\alpha_2(\omega) = \frac{3\omega \Im\chi^{(3)}(3\omega)}{2\epsilon_0 n_0^2 c^2} \quad (11)$$

Here  $\epsilon_0$  is the vacuum permittivity,  $n_0$  is the linear refraction index of the material, and  $c$  is the light velocity in vacuum. These nonlinear coefficients can also be written in terms of dimensionless quantities as  $n_2(\omega) = (A/(\epsilon_0 n_0^2 c))\tilde{n}_2$  and  $\alpha_2(\omega) = A\omega_0/\epsilon_0 n_0^2 c^2 \tilde{\alpha}_2$ .

### 3. Results

In what follows, the numerical results were taken through the direct diagonalization of the dimensionless Hamiltonian with  $0 < u = x/L < 10$  discretized on  $10^3$  segments. We verified that the obtained values of the eigenenergies and corresponding eigenfunctions for the extreme confinement limit  $\beta = 0$  are in excellent agreement with the exact result for the pure harmonic oscillator, at least for the first few eigenstates needed to evaluate the third-harmonic generation susceptibility. In all figures, we will use a typical value for the line width

of the transitions  $\Gamma_{n0} = \Gamma_0 = 0.1\omega_0$ . We will mainly explore the influence of the relative role played by the semiparabolic confinement and the Coulomb interaction on the third-harmonic generation susceptibility and the corresponding changes in the refractive index and absorption coefficient.

### 3.1. Lowest eigenenergies

The nonlinear optical properties are strongly dependent of the actual energy level distribution. In the strong confinement regime, at which the Coulombian electron–hole interaction can be disregarded, the uniformity of the energy levels of the resulting harmonic oscillator Hamiltonian leads to multiple resonances and large nonlinearities. As the confinement effect is weakened, the uniformity of the energy levels breaks down as the Coulomb interaction enters into play. For the third-harmonic generation process, resonances are expected to appear at radiation frequencies near  $\omega_1 = E_{10}/\hbar$ ,  $\omega_2 = E_{20}/(2\hbar)$ , and  $\omega_3 = E_{30}/(3\hbar)$ . In Fig. 1 we plot  $\omega_n$  (in units of  $\omega_0$ ) as a function of the confinement parameter  $\beta$ . In the limit of strong confinement  $\beta \rightarrow 0$  all curves collapse leading to a multiple resonance, which is consistent with the uniform level spacing of the pure harmonic oscillator potential. As the confinement is weakened and the Coulombian interaction becomes effective, the energy levels suffer distinct shifts and the multiple resonance condition is lost. One notice that the resonance frequency originating from the transition

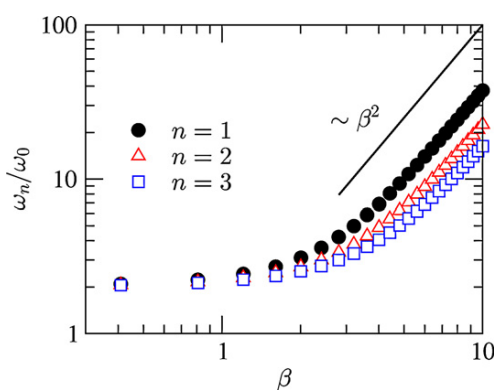


Fig. 1. Normalized resonance frequencies  $\omega_n/(\omega_0)$  as a function of the confinement coefficient  $\beta = L/a_0$  for the first three excited states. The collapse of the curves for  $\beta \ll 1$  indicates the uniformity of the level spacing distribution in the strong confinement regime. The splitting of the curves as  $\beta$  increases signals the non-uniformity of the level spacings. The dependence on  $\beta^2$  is typical of hydrogenoid states.

between the ground and first excited state acquires a stronger shift than those originated from transitions to higher excited states. These frequencies grow as  $\beta^2$  in the weak confinement regime ( $\beta \gg 1$ ), as expected for hydrogenoid-like energy levels which are proportional to  $(1/a_0)^2$ .

### 3.2. Third-harmonic generation susceptibility

In order to compute the third-harmonic generation contribution to the nonlinear optical susceptibility, we determined the corresponding dipole matrix elements from the numerically obtained eigenfunctions of the discretized Hamiltonian. Once the triple resonance condition is lost for finite values of  $\beta$ , we considered the four terms in Eq. (6) to include all contributions to this nonlinear process. In Fig. 2 we show the spectrum of the dimensionless third-harmonic generation susceptibility  $|\tilde{\chi}^{(3)}|$  for three representative cases of confinement regimes. For  $\beta = 0$  (strong confinement) one achieves the triple resonance condition. In this regime, the nonlinear susceptibility depicts a pronounced resonance at a radiation frequency  $\omega = 2\omega_0$ , as previously reported in the literature [18,17,19]. In the regime of intermediate confinement (here represented by the case of  $\beta = L/a_0 = 1.5$ ) the lost of the triple resonance condition starts to become apparent. The single peak structure of the susceptibility breaks down while the resonance frequency is shifted towards values larger than  $2\omega_0$ .

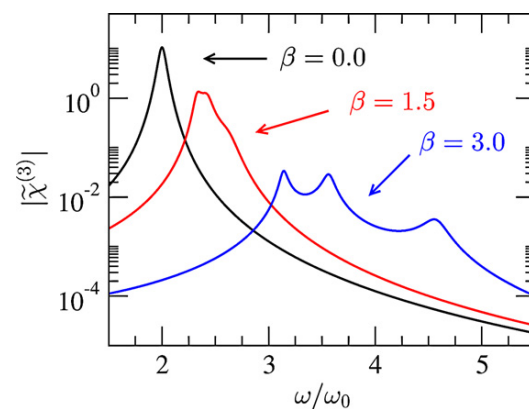


Fig. 2. Spectrum of the dimensionless third-harmonic generation susceptibility ( $|\tilde{\chi}^{(3)}(3\omega)|$ ) as a function of the radiation frequency  $\omega/\omega_0$  for different confinement regimes ( $\beta = L/a_0 = 0, 1.5, \text{ and } 3$ ). In the extreme confinement regime, the uniform level spacing leads to a triple resonance condition with very large nonlinearity. As the confinement is weakened, the uniformity of the level spacings breakdown resulting in the emergence of new resonance peaks but with reduced nonlinear susceptibility.



This picture is consistent with the trend shown in Fig. 1. In the weak confinement regime,  $\beta = 3$ , the difference between the resonance frequencies is larger than the typical line width  $\Gamma_0$ . In this case, all three peaks become well distinguishable.

The susceptibility at the resonance frequencies decreases as one departs from the strong confinement regime. The peak value of the dimensionless third-order susceptibility is shown in Fig. 3 as a function of the confinement parameter  $\beta$ . Notice that only one peak is present in the strong confinement regime because the triple resonance condition is nearly achieved and the difference among the resonance frequencies is smaller than the line width. A two peak structure appears in the regime of intermediate confinement prior to the ultimate separation of all three resonance peaks. Notice that the peak values strongly decay with  $\beta$  in the weak confinement regime. This is due to the hydrogenoid character of the eigenfunctions when the confinement potential becomes negligible. In this case, the dipole matrix elements are of the order of  $a_0$  while the energy eigenvalues scale as  $1/a_0^2$ . As the third-order susceptibility involves four dipole matrix elements and two terms of the denominator becomes off resonance, its peak values shall scale as  $a_0^8$ . The straight line plotted in Fig. 3 corresponds to such  $1/\beta^8$  scaling law and fairly accounts for the dependence of the susceptibility on the confinement parameter.

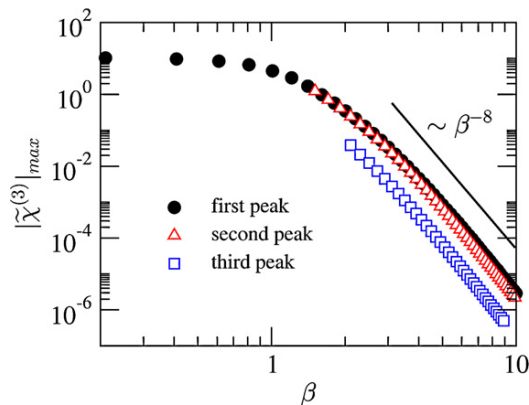


Fig. 3. The values of the dimensionless third-harmonic generation peaks as a function of the confinement coefficient  $\beta = L/a_0$ . In the strong confinement regime there is a single peak due to the nearly triple resonance condition. In the intermediate confinement regime a double peak structure emerges with similar nonlinear susceptibilities. In the weak confinement regime, a third peak with a much smaller third-order susceptibility is also present. The nonlinear coefficient strongly decreases as the confinement is weakened. The  $1/\beta^8$  decay is consistent with the hydrogenoid character of the eigenstates in the weak confinement regime.

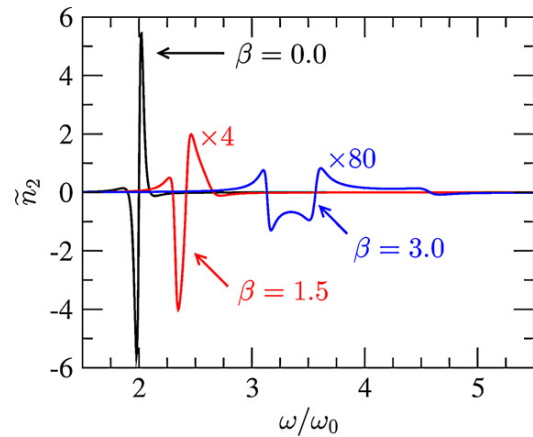


Fig. 4. The spectrum of the dimensionless nonlinear refractive index  $\tilde{n}_2$  due to the third-harmonic generation process and distinct confinement regimes. The emergence of multiple peak-valley structures and the decrease of  $\tilde{n}_2$  as the confinement is weakened reflect the breakdown of the triple resonance condition when the hydrogenoid character of the exciton eigenstates arises.

### 3.3. Nonlinear refractive index and absorption

The real and imaginary parts of the complex third-order susceptibility brings information regarding the corresponding nonlinear refractive index and optical absorption coefficients. In Figs. 4 and 5 we report the spectra of these two coefficients for the same three representative confinement parameters used in Fig. 2. Here we used dimensionless coefficients  $\tilde{n}_2$  and  $\tilde{\alpha}_2$ . In these figures, the coefficients for the intermediate and

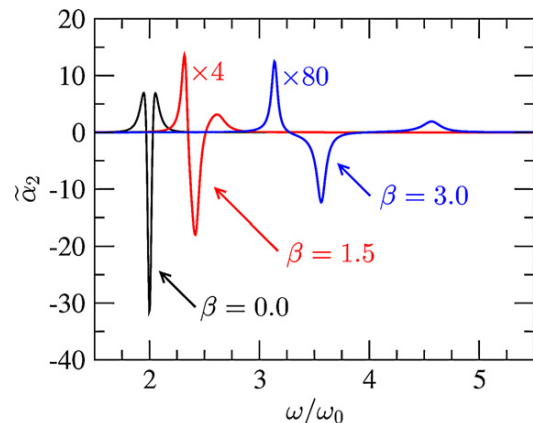


Fig. 5. The spectrum of the dimensionless nonlinear optical absorption coefficient  $\tilde{\alpha}_2$  due to the third-harmonic generation process and distinct confinement regimes. The emergence of multiple structures and the decrease of  $\tilde{\alpha}_2$  as the confinement is weakened also signal the breakdown of the triple resonance condition in the hydrogenoid limit.

weak confinement cases were amplified for better visualization. The decrease of these nonlinear coefficients is consistent with the  $1/\beta^8$  decay of the third-order susceptibility discussed above. The nonlinear refractive index coefficient shows a single structure in the strong confined case signaling the underlying unique resonance frequency. A complex peak-valley structure develops as the resonance frequencies go apart. A similar trend is observed in the nonlinear absorption coefficient.

#### 4. Summary and conclusions

In summary, we studied the exciton contribution to the third-harmonic generation nonlinear optical properties of a one-dimensional quantum dot with a semiparabolic confining potential. We were particularly interested in explore the interplay between the two characteristic length scales of this system, namely, the confinement length  $L$  and the exciton effective Bohr radius  $a_0$  due to the electron–hole coupling. Within a numerical diagonalization of the discretized full Hamiltonian, we computed the eigenenergies and corresponding eigenfunctions and some relevant dipole matrix elements for different values of the confinement parameter  $\beta = L/a_0$ .

As a preliminary step for the analysis of the optical nonlinear properties, we have shown how the energy spectrum evolves from the harmonic oscillator to the hydrogenoid character as the confining parameter  $\beta$  is increased. The uniformity of the level spacings in the strong confinement regime  $\beta \ll 1$  evolves to the hydrogen-like non-uniform level distribution with energies scaling with  $1/a_0^2$ . When the frequencies associated with transitions to the ground state are measured in units of the confining frequency  $\omega_0$ , these grow as  $\beta^2$  in the weakly confined regime.

We used a density matrix approach and perturbation theory to compute the third-harmonic generation contribution to the nonlinear susceptibility. At the strongly confined regime, the uniformity of the energy level spacings produces a triple resonance thus leading to a large third-order nonlinearity, in agreement with previous results [17–19]. As the confinement length becomes of the order of the Bohr radius, the triple resonance breaks down and the susceptibility spectrum develops a multipeak structure. Three peaks are well distinguishable in the weakly confined regime associated with one, two and three-photon resonances, with the latter leading to the lowest resonance frequency. The scaled dimensionless susceptibility is shown to decrease as  $1/\beta^8$  when the hydrogenoid character of the exciton states predominates. The corresponding nonlinear refractive index and optical absorption coefficient were

also reported to decrease and to develop a complex multi peak-valley structure as the confinement effect is overcome by the Coulombian electron–hole coupling

Before finishing, it is interesting to give an estimate of the actual exciton effective Bohr radius in a typical semiconductor. For GaAs/AlGaAs, the effective electron and hole masses are, respectively,  $m_e^* = 0.067m_0$  and  $m_h^* = 0.09m_0$ , with  $m_0$  being the electron mass in vacuum. This gives for the reduced electron–hole mass  $\mu = 0.038m_0$ . The relative dielectric constant for a typical aluminum concentration can be taken as  $\epsilon_r = 12.53$ . With these parameters, the exciton Bohr radius is  $a_0 = 17.26$  nm. Modern fabrication techniques are able to produce quantum dots smaller than this size scale. Therefore, the here reported characteristics of the crossover from the strong to the weak confinement regime can be readily probed in third-harmonic generation experiments.

#### Acknowledgements

We would like to thank CAPES via project PPCP-Mercosul, CNPq, and FINEP (Brazilian Research Agencies) as well as FAPEAL (Alagoas State Research Agency) for partial financial support. We also would like to thank the kind hospitality of the Facultad de Matemática, Astronomía y Física (FaMaF) of Universidad Nacional de Córdoba where part of this work was developed.

#### References

- [1] J.H. Davies, *The Physics of Low-dimensional Semiconductors: An Introduction*, Cambridge University Press, New York, 1998
- [2] D. Ahn, Shun-Lien Chuang, *IEEE Journal of Quantum Electronics* 23 (1987) 2196.
- [3] İ. Karabulut, Ü. Atav, H. Şafak, M. Tomak, *European Physical Journal B* 55 (2007) 283.
- [4] C. González-Santander, F. Domínguez-Adame, *Physics Letters A* 374 (2010) 2259.
- [5] F. Bechstedt, M. Fiedler, L.J. Sham, *Physical Review B* 59 (1999) 1857.
- [6] J. Song, S.E. Ulloa, *Physical Review B* 63 (2001) 125302.
- [7] R.P.A. Lima, M. Amado, *Journal of Luminescence* 128 (2008) 858.
- [8] M. Amado, R.P.A. Lima, C. González-Santander, F. Domínguez-Adame, *Physical Review B* 76 (2007) 073312.
- [9] R.P.A. Lima, M. Amado, F. Domínguez-Adame, *Nanotechnology* 19 (2008) 135402.
- [10] S. López, F. Domínguez-Adame, *Semiconductor Science and Technology* 17 (2002) 227.
- [11] W. Que, *Physical Review B* 45 (1992) 11036.
- [12] T. Takagahara, *Physical Review B* 36 (1987) 9293.
- [13] L. Banyai, Y.Z. Hu, M. Lindberg, S.W. Koch, *Physical Review B* 38 (1988) 8142.
- [14] S.V. Nair, T. Takagahara, *Physical Review B* 55 (1997) 5153.

- [15] G. Wang, K. Guo, *Physica B* 315 (2002) 234.
- [16] S. Ünlü, İ. Karabulut, H. Şafak, *Physica E* 33 (2006) 319.
- [17] S. Baskoutas, E. Paspalakis, A.F. Terzis, *Physical Review B* 74 (2006) 153306.
- [18] Chao-Jin Zhang, Kang-Xian Guo, Zhi-En Lu, *Physica E* 36 (2007) 92.
- [19] İ. Karabulut, H. Şafak, M. Tomak, *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (2008) 155104.
- [20] D. Englund, I. Fushman, A. Faraon, J. Vuckovic, *Photonics and Nanostructures* 7 (2009) 56.
- [21] A.H. Al-Khursan, M.K. Al-Khakani, K.H. Al-Mossawi, *Photonics and Nanostructures* 7 (2009) 153.
- [22] J. Flórez, A. Camacho, *Nano Research Letters* 6 (2011) 268.
- [23] S. Evangelou, E. Paspalakis, *Photonics and Nanostructures* 9 (2011) 168.
- [24] N.Q. Huong, *Advances in Natural Science: Nanoscience and Nanotechnology* 2 (2011) 013001.
- [25] C. Sirtori, F. Capasso, D.L. Sivco, A.Y. Cho, *Physical Review Letters* 68 (1992) 1010.
- [26] T.H. Stievater, X. Li, D.G. Steel, D. Gammon, D.S. Katzer, D. Park, C. Piermarocchi, L.J. Sham, *Physical Review Letters* 87 (2001) 133603.
- [27] X. Wang, Y. Du, S. Ding, Q. Wang, G. Xiong, M. Xie, X. Shen, D. Pang, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 1566.
- [28] E.H. Sargent, *Advanced Materials* 17 (2005) 515.
- [29] S. Chakrabarti, A.D. Stiff-Roberts, X.H. Su, P. Bhattacharya, G. Ariyawansa, A.G.U. Perera, *Journal of Physics D: Applied Physics* 38 (2005) 2135.
- [30] S.A. McDonald, G. Konstantatos, S. Zhang, P.W. Cyr, E.J.D. Klem, L. Levina, E.H. Sargent, *Nature Materials* 4 (2005) 138.
- [31] S.-F. Tang, S.-Y. Lin, S.-C. Lee, *Applied Physics Letters* 78 (2001) 2428.
- [32] S. Sauvage, P. Boucaud, F. Glotin, R. Prazeres, J.M. Ortega, A. Lemaitre, J.M. Gerard, V. Thierry-Mieg, *Physical Review B* 59 (1999) 9830.
- [33] T. Brunhes, P. Boucaud, S. Sauvage, A. Lemaitre, J.M. Gerard, F. Glotin, R. Prazeres, J.M. Ortega, *Physical Review B* 61 (2000) 5562.
- [34] S. Sauvage, P. Boucaud, T. Brunhes, F. Glotin, R. Prazeres, J.M. Ortega, J.M. Gerard, *Physical Review B* 63 (2001) 113312.
- [35] R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, New York, 2008
- [36] Y.R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2003.