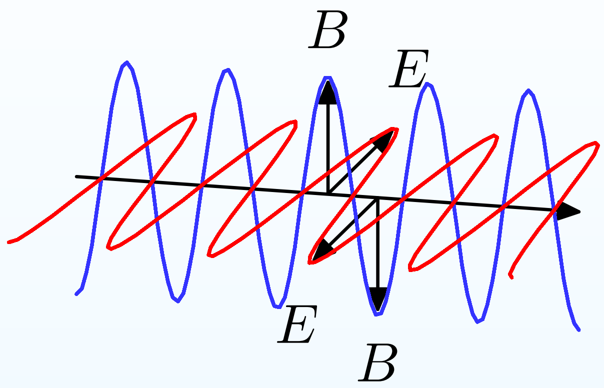
Optica No Lineal de Superficies

W. Luis Mochán Backal

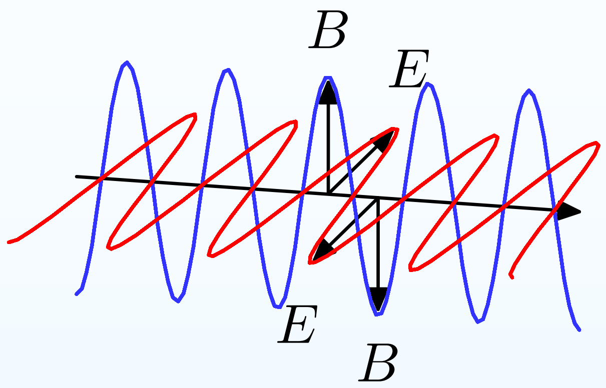
mochan@fis.unam.mx

Centro de Ciencias Físicas, UNAM

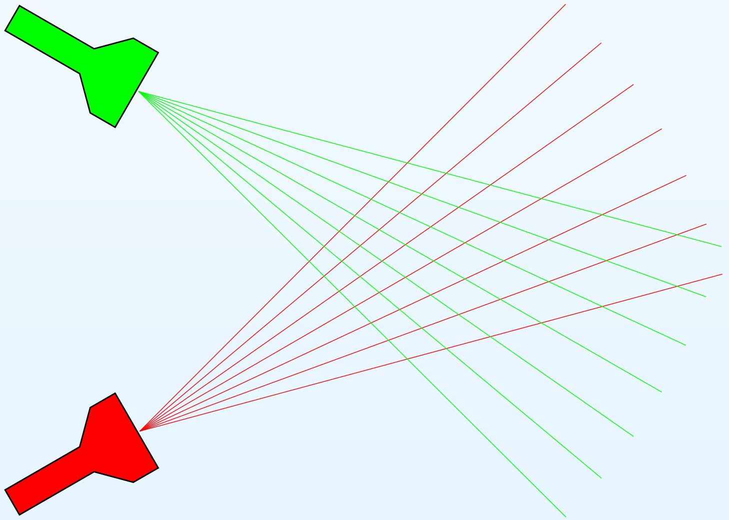
Ondas Electromagnéticas



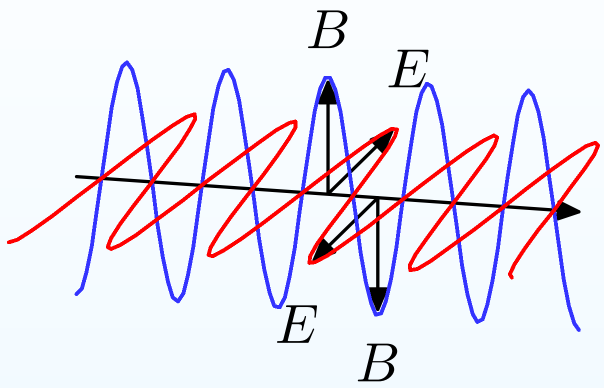
Ondas Electromagnéticas



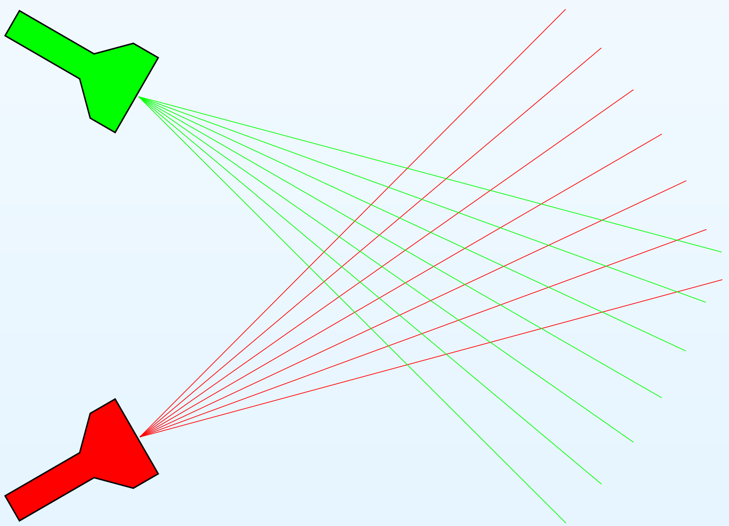
La luz es transparente



Ondas Electromagnéticas

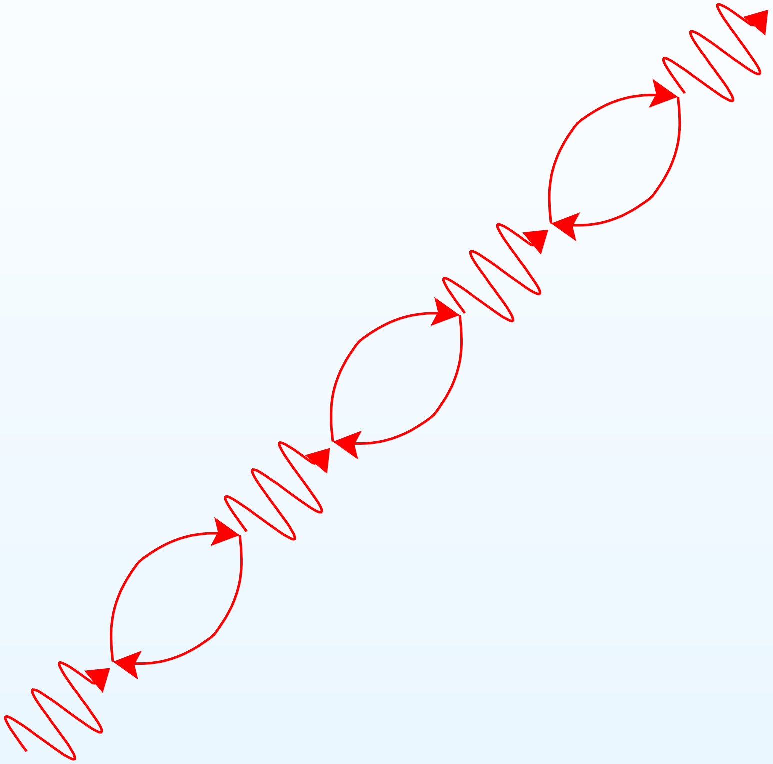


La luz es transparente

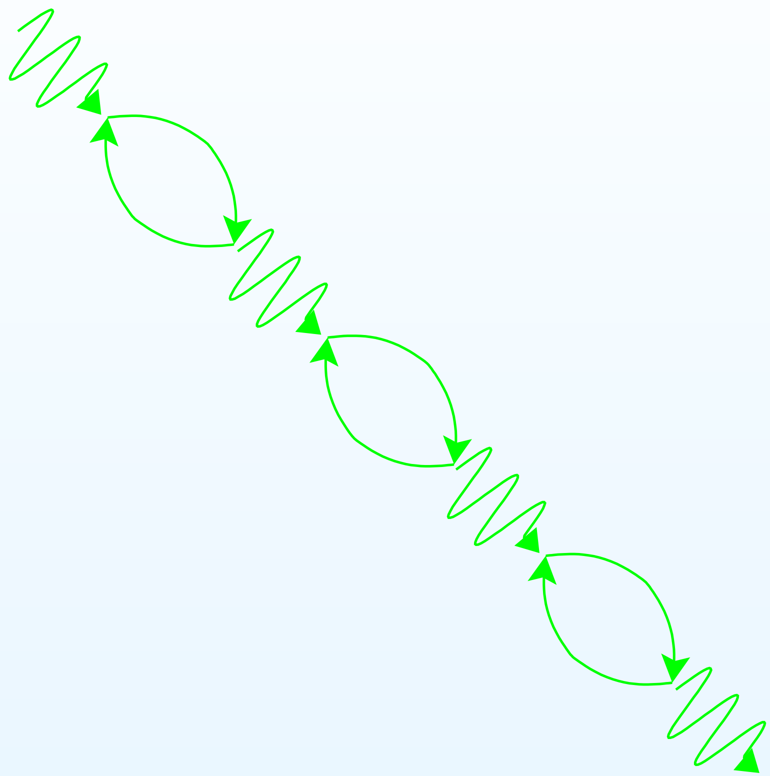


. . . o casi transparente.

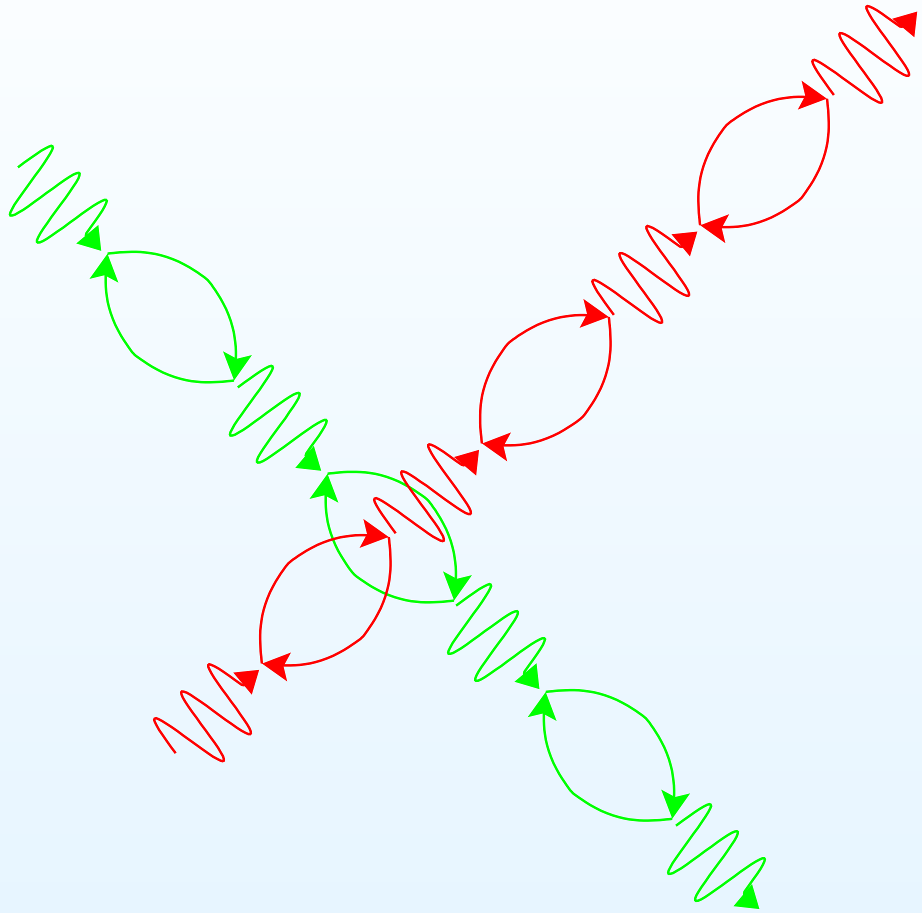
Fotones vestidos



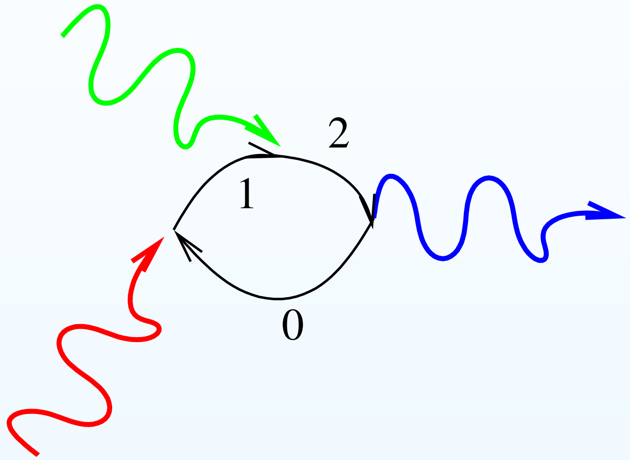
Fotones vestidos



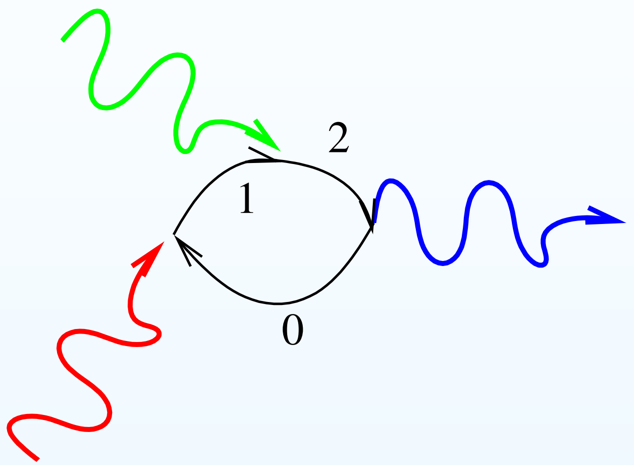
Fotones vestidos

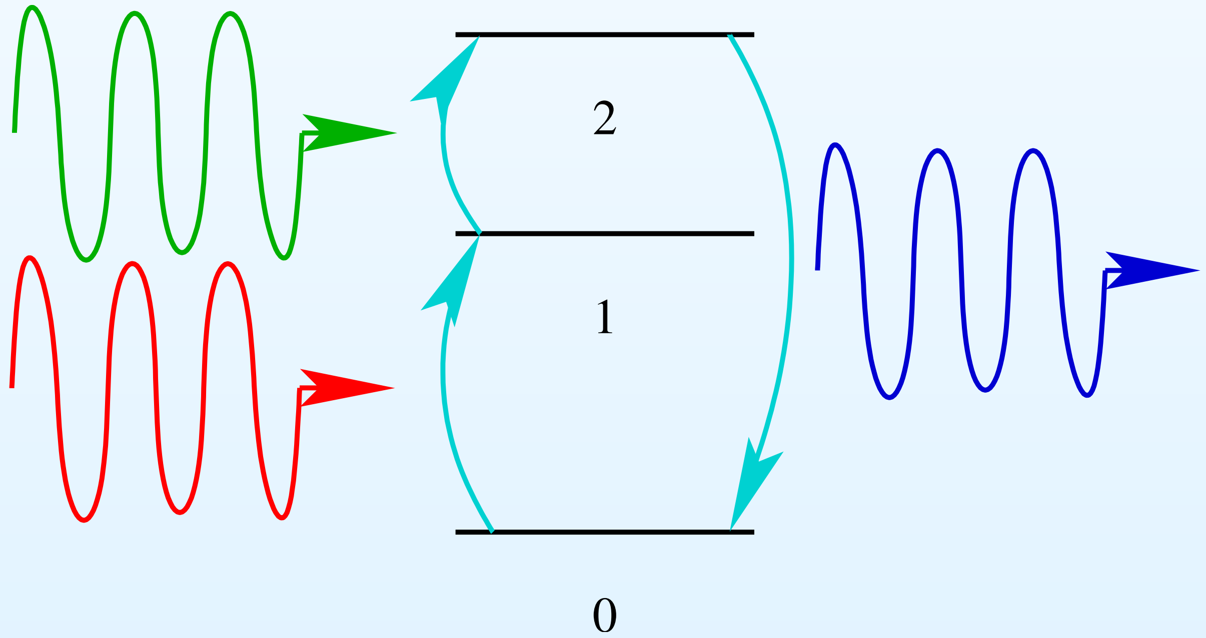


Suma de Frecuencias

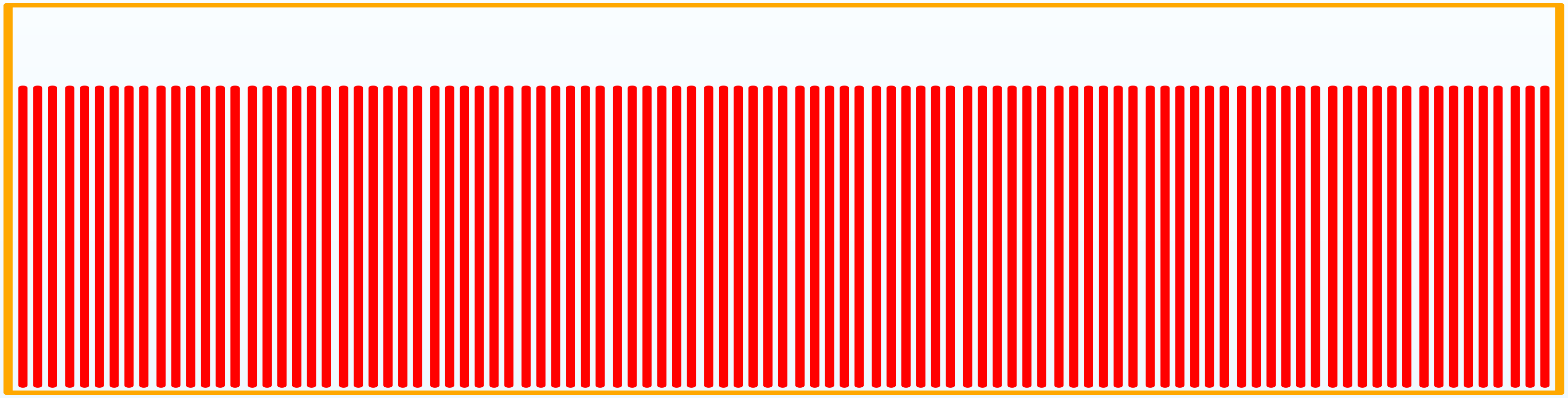


Suma de Frecuencias





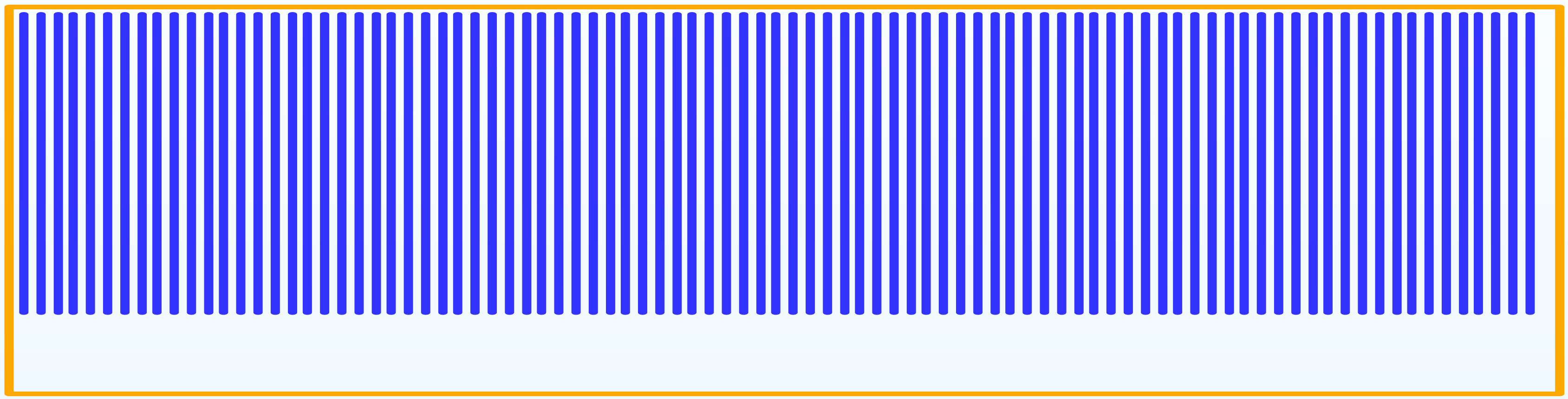
Multiplicación de Ondas



ω_1

Multiplicación de Ondas

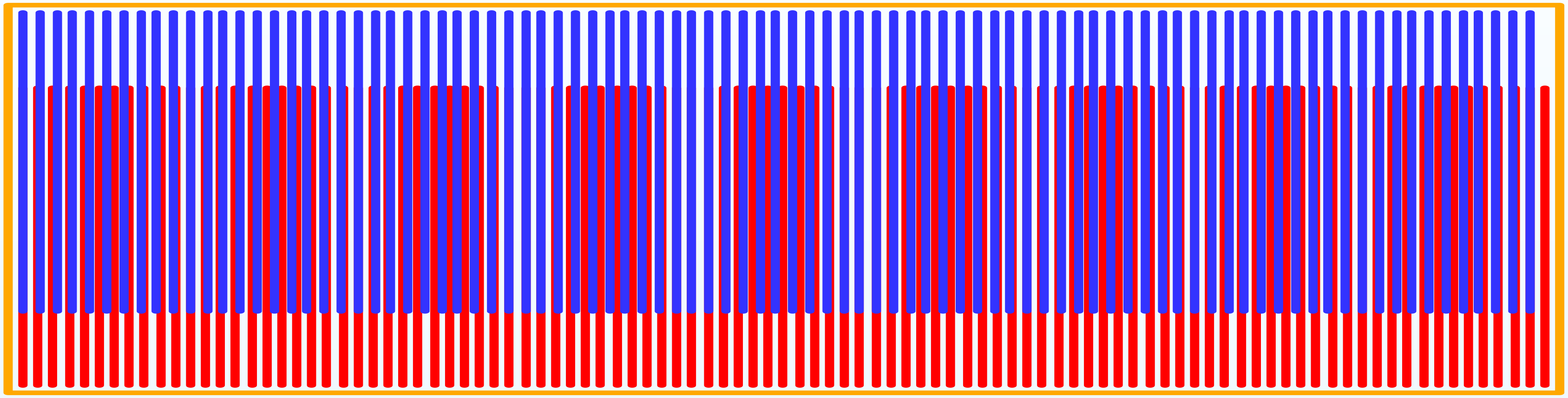
$\omega_2 = 1.1\omega_1$



ω_1

Multiplicación de Ondas

$\omega_2 = 1.1\omega_1$

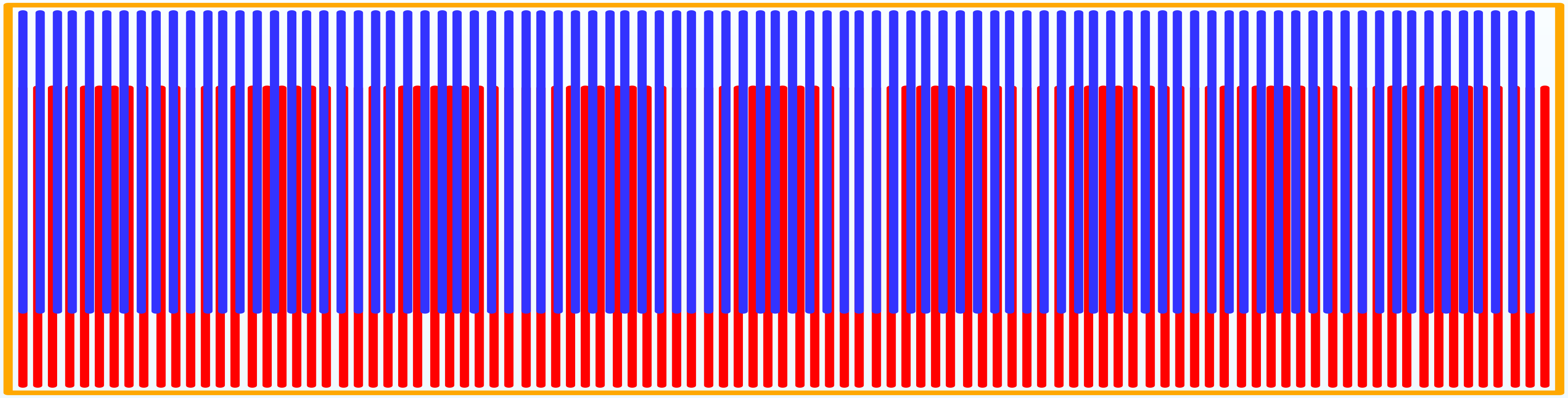


ω_1

$\Longrightarrow \omega_3 = 0.1\omega_1 = \omega_2 - \omega_1$

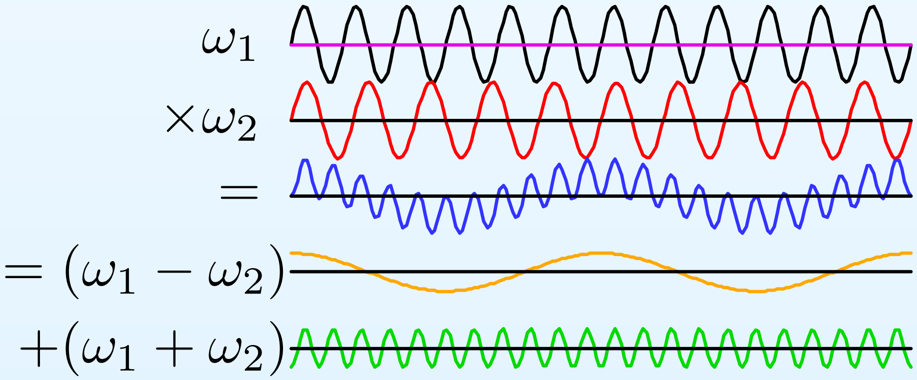
Multiplicación de Ondas

$\omega_2 = 1.1\omega_1$

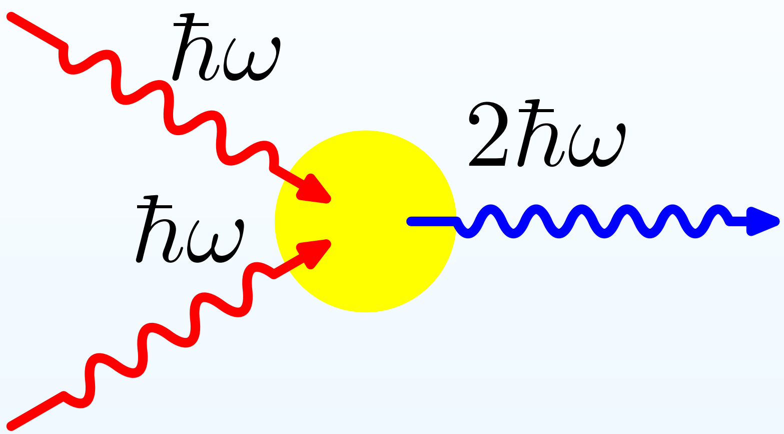


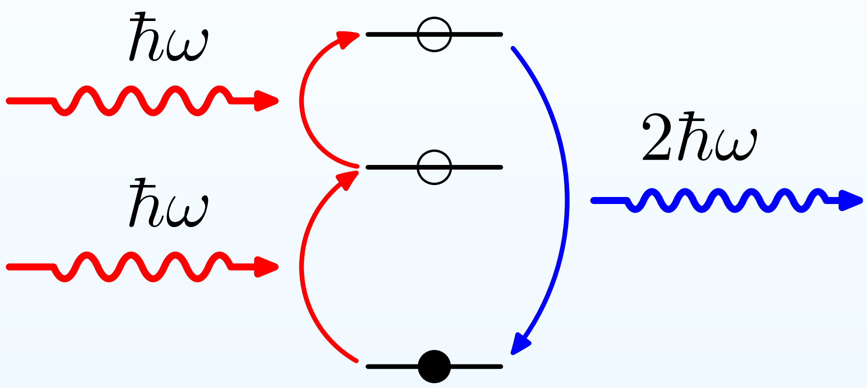
ω_1

$\Longrightarrow \omega_3 = 0.1\omega_1 = \omega_2 - \omega_1$



Generación de Segundo Armónico





$$\vec{P}(\vec{2}\omega) \propto \vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega)$$

GSA y Simetría

$$\vec{P}^{(2)} = \chi^{(2)}\vec{E}\vec{E}$$

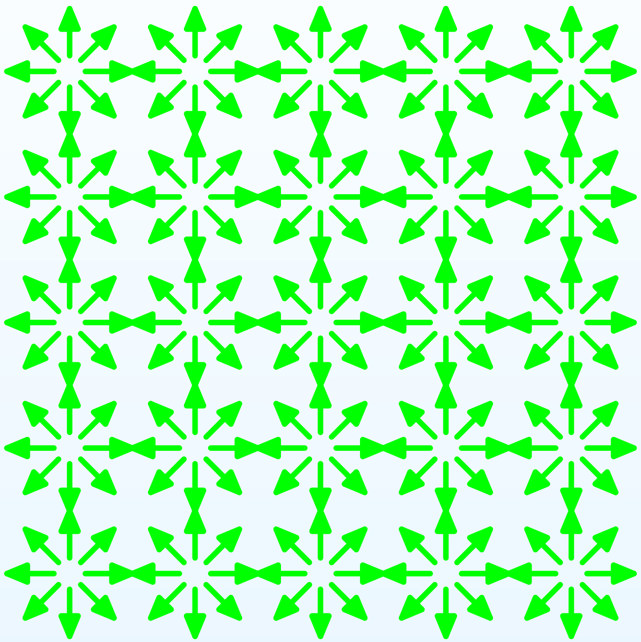
GSA y Simetría

$$\vec{P}^{(2)} = \chi^{(2)} \vec{E}\vec{E}$$

Después de una inversión

$$-\vec{P}^{(2)} = \chi^{(2)} (-\vec{E})(-\vec{E})$$

GSA y Simetría



$$\vec{P}^{(2)} = \chi^{(2)}\vec{E}\vec{E}$$

Después de una inversión

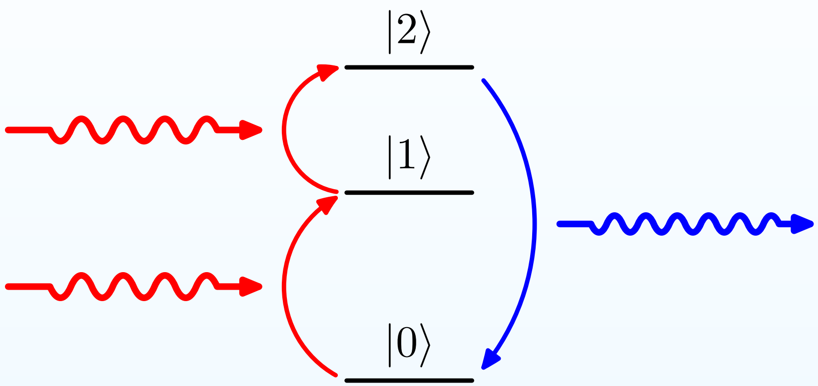
$$-\vec{P}^{(2)} = \chi^{(2)}(-\vec{E})(-\vec{E})$$

Centrosimetría $\Rightarrow$

$\chi^{(2)}$(antes) $= \chi^{(2)}$(después)

$$\Longrightarrow \vec{P}^{(2)} = 0, \quad \chi^{(2)} = 0$$

Centrosimetría y Paridad

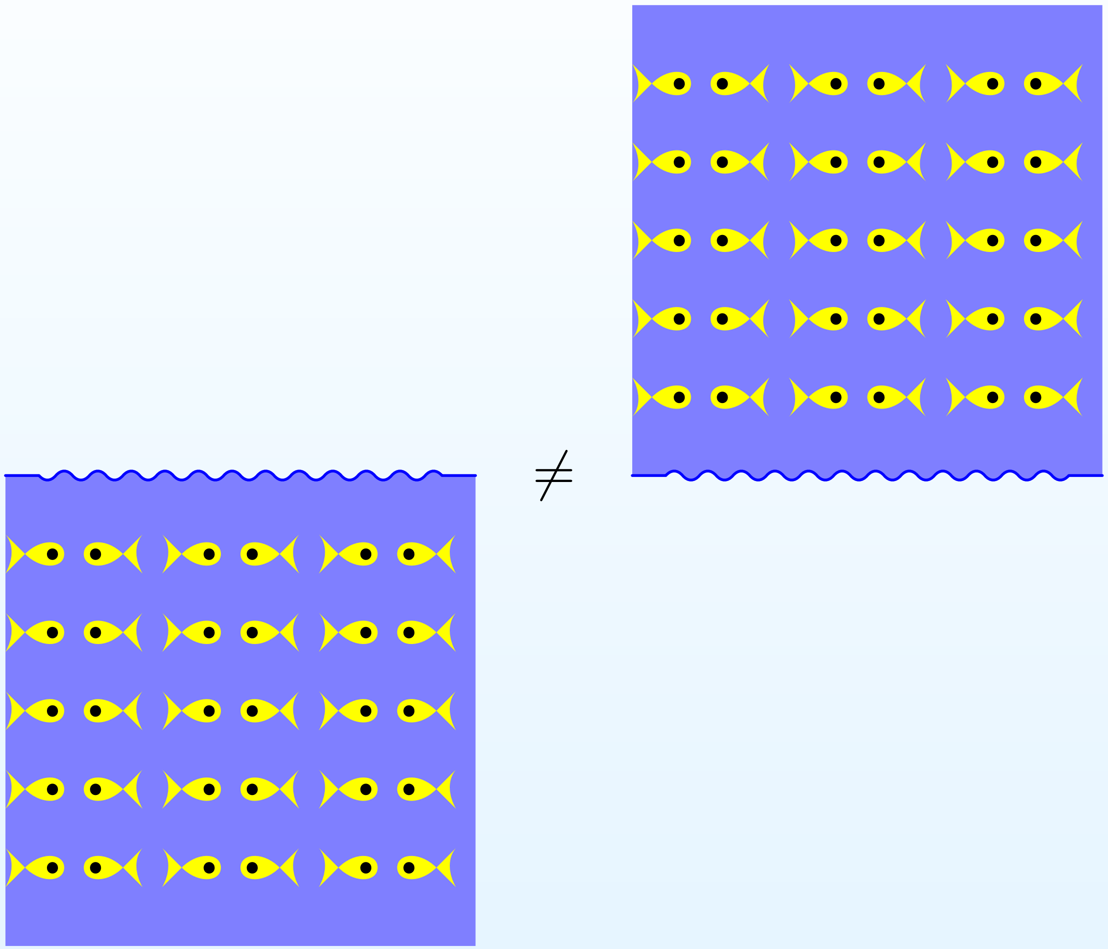


	$|0\rangle$ par	$\Rightarrow$	$|1\rangle$ impar
$\Rightarrow$	$|2\rangle$ par	$\Rightarrow$	$|0\rangle$ impar (!)
$\Rightarrow$	$|1\rangle$ par	$\Rightarrow$	$|2\rangle$ impar
$\Rightarrow$	$	0\rangle$ par (!!)	$\Rightarrow$	$\ldots$

$$\chi^{(2)} \propto \langle 0|\hat{p}|2\rangle\langle 2|\hat{p}|1\rangle\langle 1|\hat{p}|0\rangle = 0$$

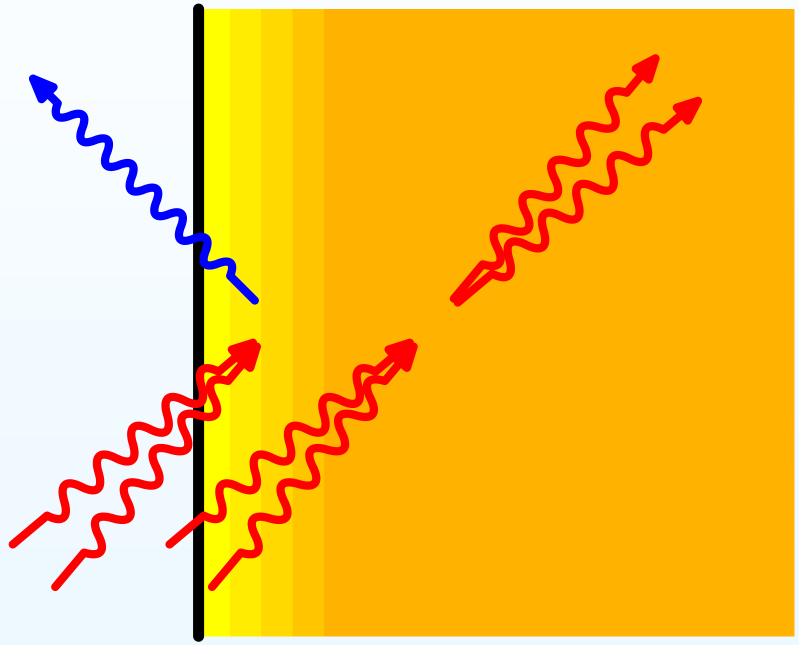
La susceptibilidad *dipolar* de segundo orden es nula.

Centrosimetría y Superficies



¡Las superficies no son centrosimétricas!

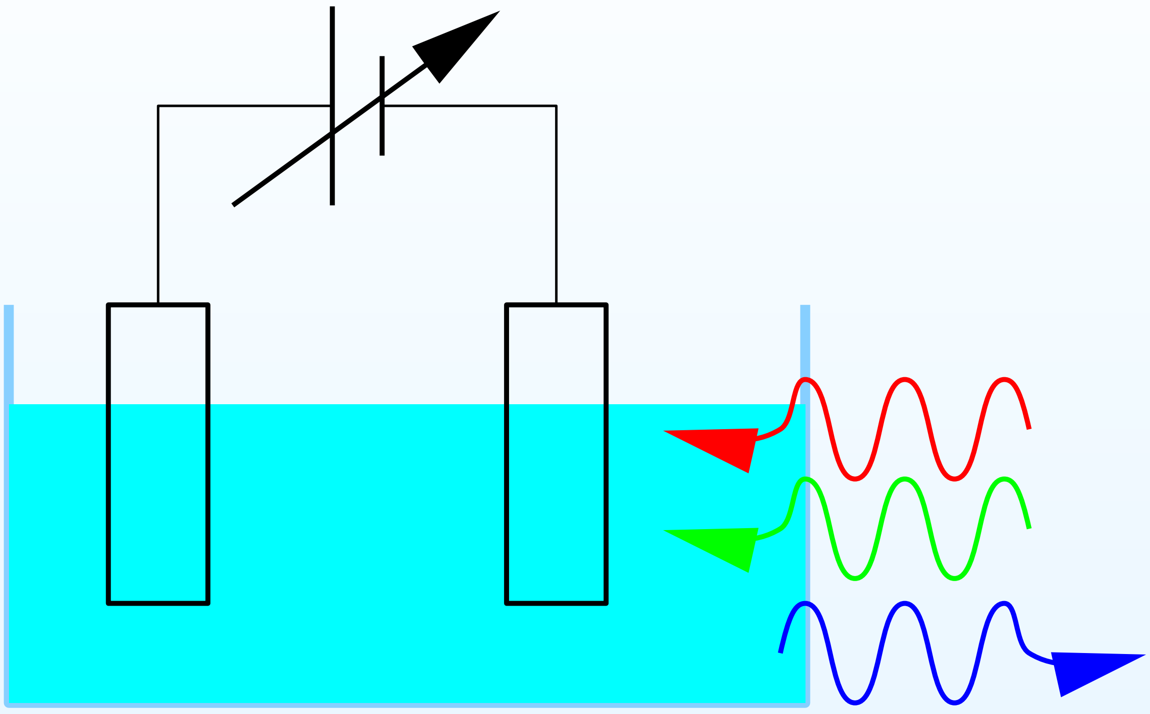
GSA y Superficies



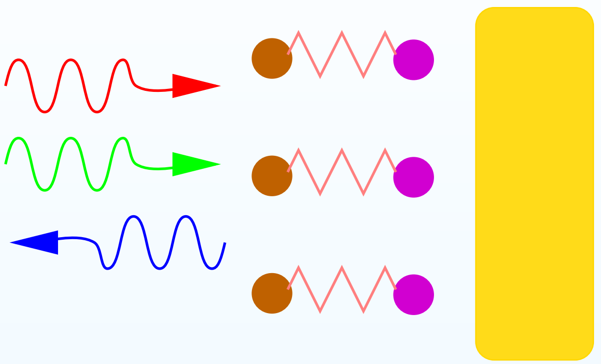
La GSA dipolar $P_i^{(2)} = \chi_{ijk} E_j E_k$ viene de las superficies.

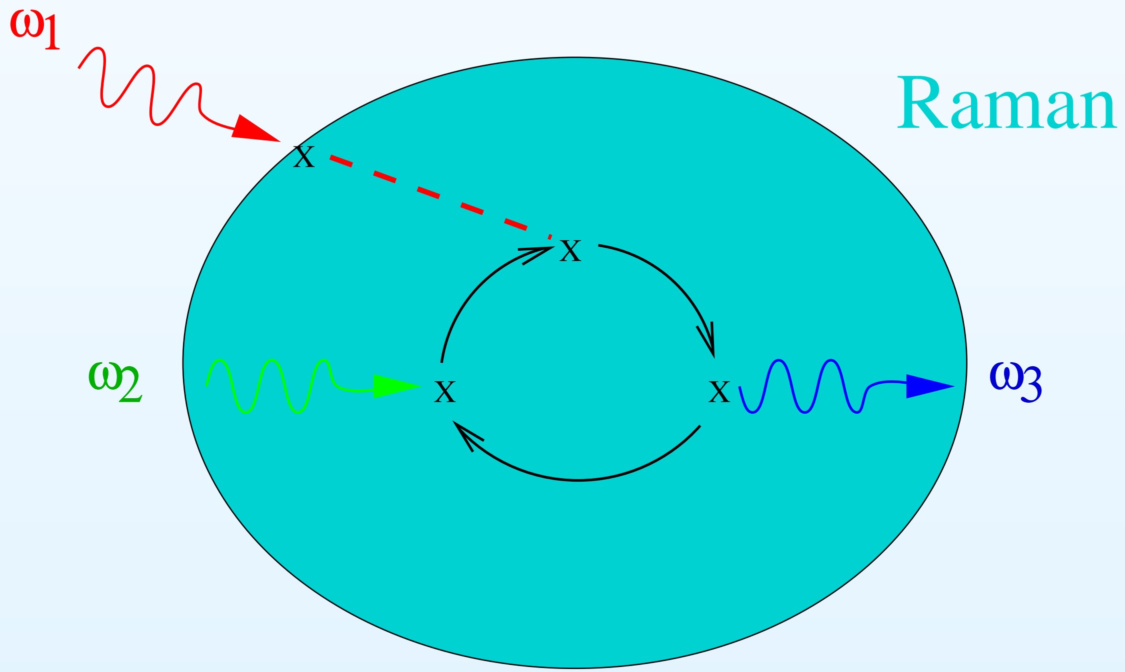
Puede haber GSA multipolar en el bulto $P_i^{(2)} = \chi_{ijkl} E_j \partial_k E_l$.

Espectroscopías ópticas de superficies



Adsorbatos



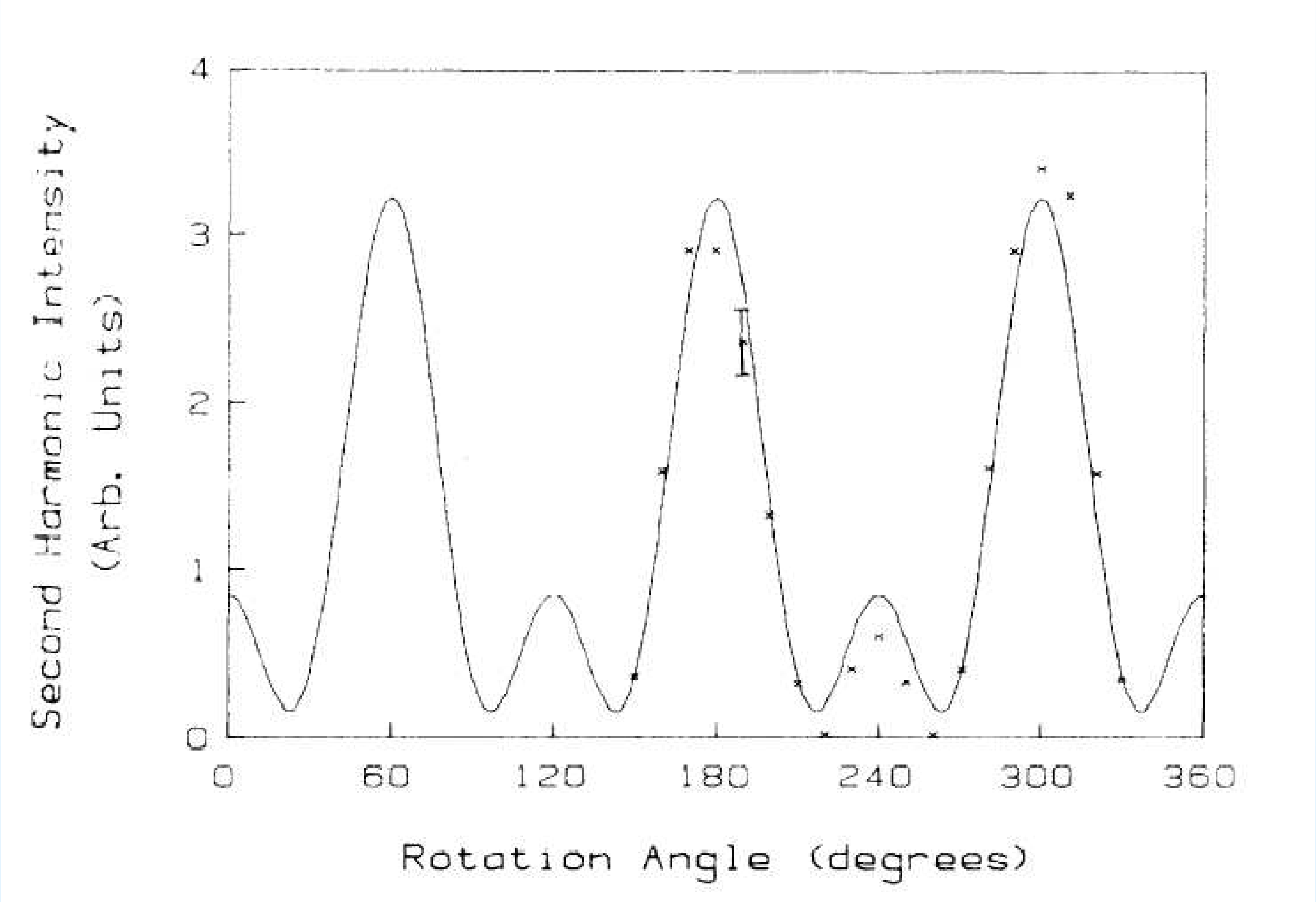


Simetría

$\chi_{ijk} = S_{ii'} S_{jj'} S_{kk'} \chi_{i'j'k'} \Rightarrow$ sólo algunas componentes de χ_{ijk} pueden ser no-nulas. Con la superficie normal a z,

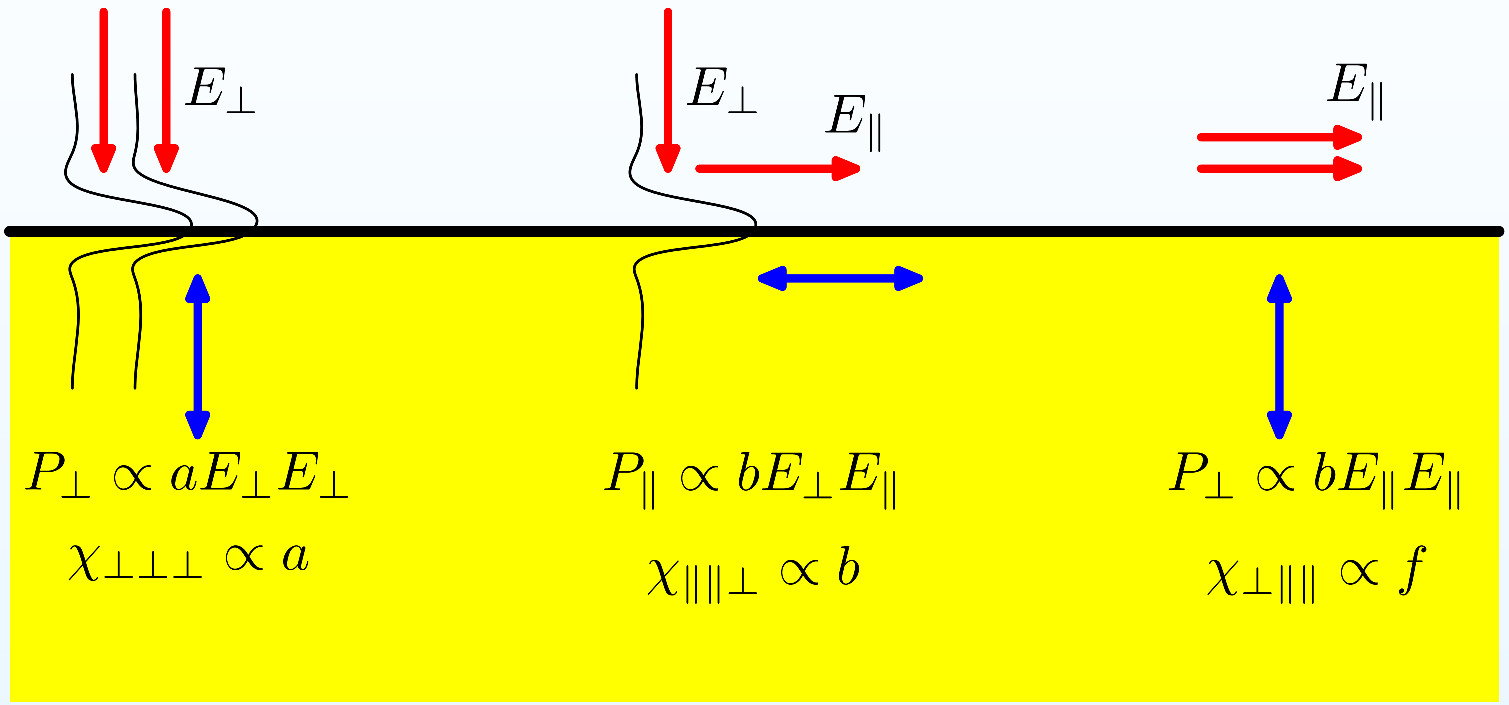
Simetría	χ_{ijk} no-nulas
1	xxx, xxy, xyy, yxx, yxy, yyy, xxz, xyz, yxz, yyz, zxx, zxy, zyy, xzz, yzz, zxz, zyz, zzz
1m ($\perp$ y)	xxx, xyy, xzz, xzx, yzy, yxy, zxx, zyy, zxz, zzz
2	xzx, xyz, yxz, yzy, zxx, zyy, zxy, zzz
2mm	xzx, yzy, zxx, zyy, zzz
3	$xxx = -xyy = -yyx$, $yyy = -yxx = -xyx$, $yzy = xzx$, $zxx = zyy$
3m ($\perp$ y)	$xxx = -xyy = -yxy$, $xzx = yzy$, $zxx = zyy$, zzz
4, 6, ∞	$xxz = yyz$, $zxx = zyy$, $xyz = -yxz$, zzz
4mm, 6mm, ∞m	$xxz = yyz$, $zxx = zyy$, zzz

Ejemplo: Si(111) 2×1, $s \to p$



(Sipe et al., 1987)

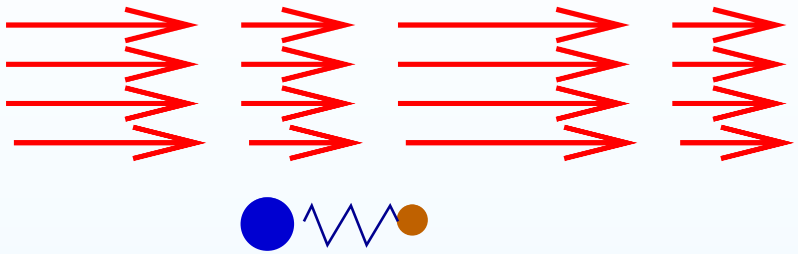
Respuesta no lineal de la superficie



Superficie: $P_i = \chi_{ijk} E_j E_k$

Bulto: $P_i \propto \vec{E} \cdot \nabla E,\ \vec{E} \times \vec{B},\ \nabla E^2$

Cálculo de χ_{ijk}



Oscilador armónico

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}(0) + \vec{r}\cdot\nabla\vec{E}(0) + \dots$$

$$\begin{aligned} m\ddot{\vec{r}} &= -e\vec{E}(0,t) - m\omega_0^2\vec{r} - \frac{m}{\tau}\dot{\vec{r}} \\ &\quad -e\vec{r}\cdot\nabla\vec{E}(0,t) - \frac{e}{c}\dot{\vec{r}}\times\vec{B}(\vec{0},t) \end{aligned}$$

$\Rightarrow$ oscilador paramétrico si $\vec{E}$ $\neq$homogéneo.

Respuesta de una molécula

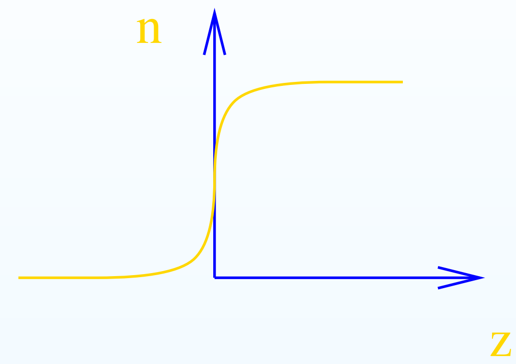
$$\vec{p}^{(1)} = \alpha(\omega)\vec{E}(0,1)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau}$$

$$\vec{p}^{(2)} = -\frac{1}{2e}\alpha(\omega)\alpha(2\omega)[\nabla E^2 - 4\vec{E}\times(\nabla\times\vec{E})]$$

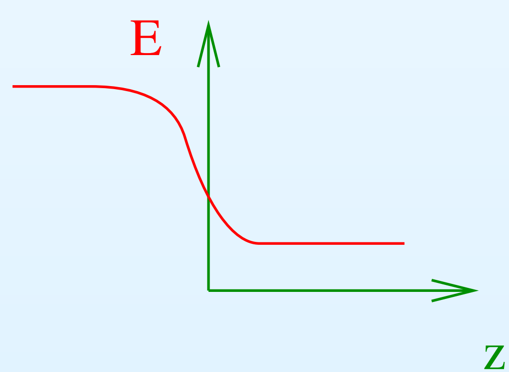
$$\overleftrightarrow{Q}^{(2)} = -\frac{1}{e}\alpha(\omega)^2\vec{E}_i\vec{E}_j$$

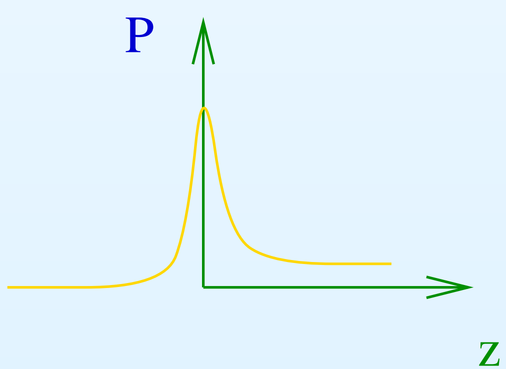
Respuesta de la superficie



$$\vec{P}^{(2)} = n\vec{p}^{(2)} - \frac{1}{2}\nabla \cdot n \overleftrightarrow{Q}^{(2)}$$

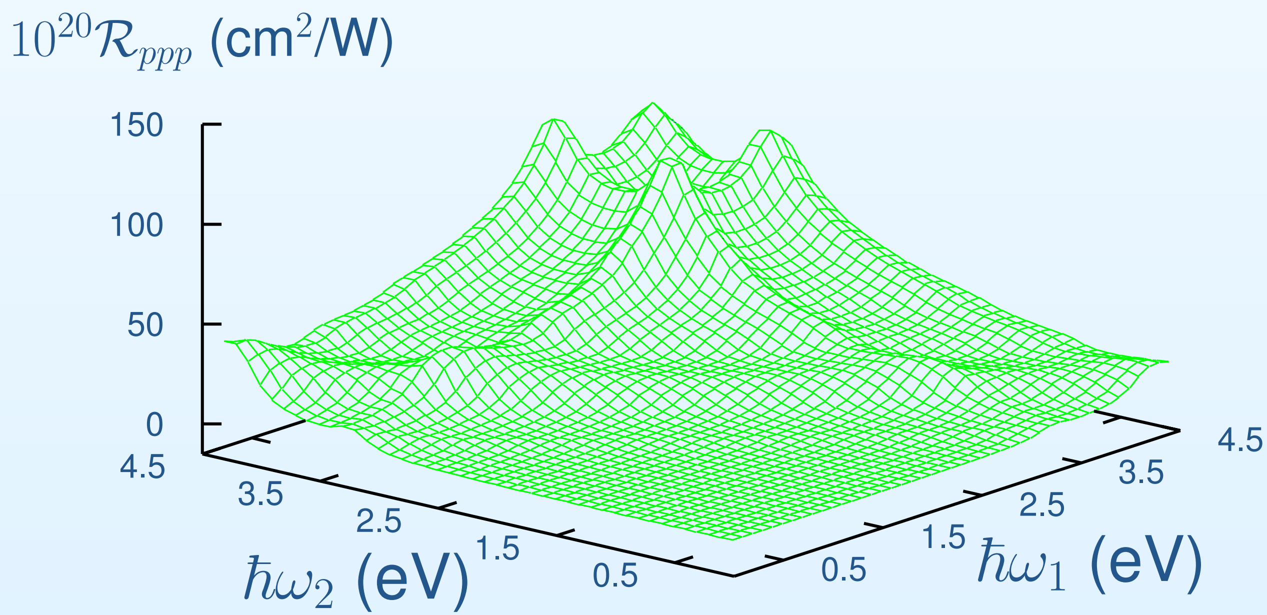
$$\vec{P}_s^{(2)} = \int dz\, \vec{P}^{(2)}$$





χ_{zzz}

$$\chi^{s}_{zzz}(\omega) = \frac{\alpha^2(\omega)}{8\pi e}\frac{\alpha(2\omega)\log(\epsilon^B(\omega)/\epsilon^B(2\omega))}{(\alpha(\omega)-\alpha(2\omega))^2} + \frac{\alpha(\omega)}{8\pi e}\frac{\epsilon^B(\omega)-1}{\epsilon^B(\omega)}\left(\frac{1}{\epsilon^B(\omega)}+\frac{\alpha(2\omega)}{\alpha(2\omega)-\alpha(\omega)}\right),$$



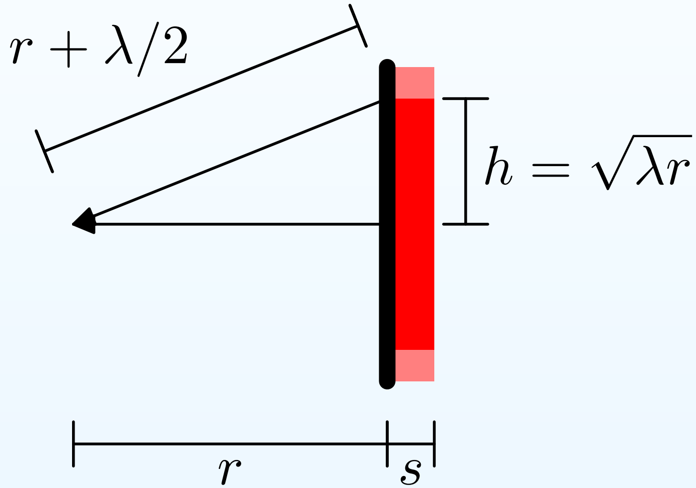
Silicio

Eficiencia

- $E = \frac{p}{r^3} \longrightarrow \frac{p}{\lambda^2 r}$

Eficiencia

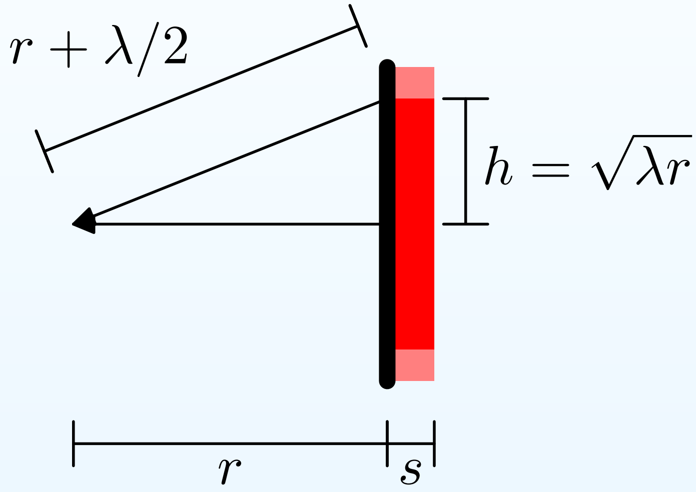
- $E = \frac{p}{r^3} \longrightarrow \frac{p}{\lambda^2 r}$



-

Eficiencia

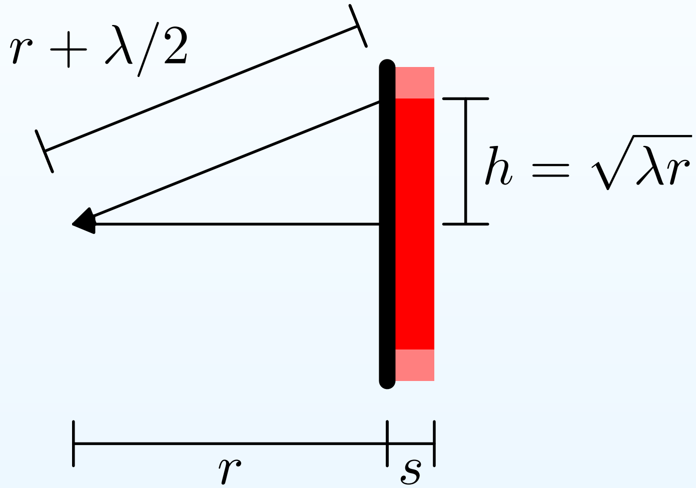
- $E = \frac{p}{r^3} \to \frac{p}{\lambda^2 r}$



- $p \approx P h^2 s \approx \frac{E^2}{e/a_B^2} \lambda r a_B$

Eficiencia

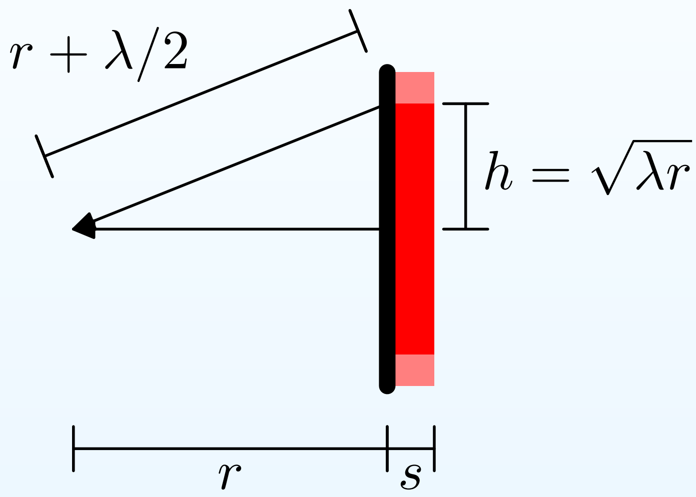
- $E = \frac{p}{r^3} \rightarrow \frac{p}{\lambda^2 r}$



- $p \approx P h^2 s \approx \frac{E^2}{e/a_B^2} \lambda r a_B$
- $E \approx \frac{a_B^3}{\lambda e} E^2$

Eficiencia

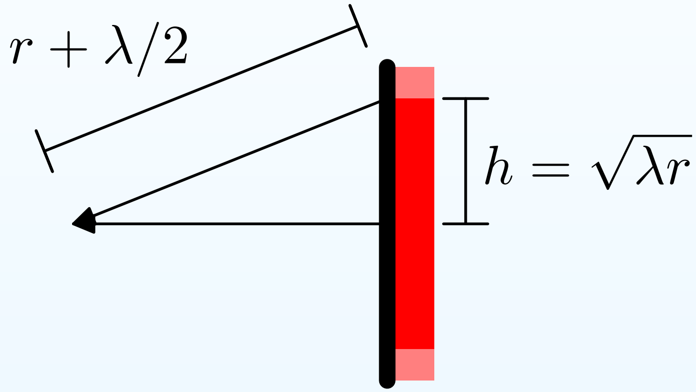
- $E = \frac{p}{r^3} \to \frac{p}{\lambda^2 r}$

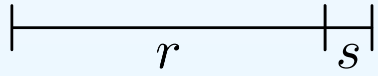


- $p \approx Ph^2 s \approx \frac{E^2}{e/a_B^2} \lambda r a_B$
- $E \approx \frac{a_B^3}{\lambda e} E^2$
- $I \approx cE^2 = RI^2$

Eficiencia

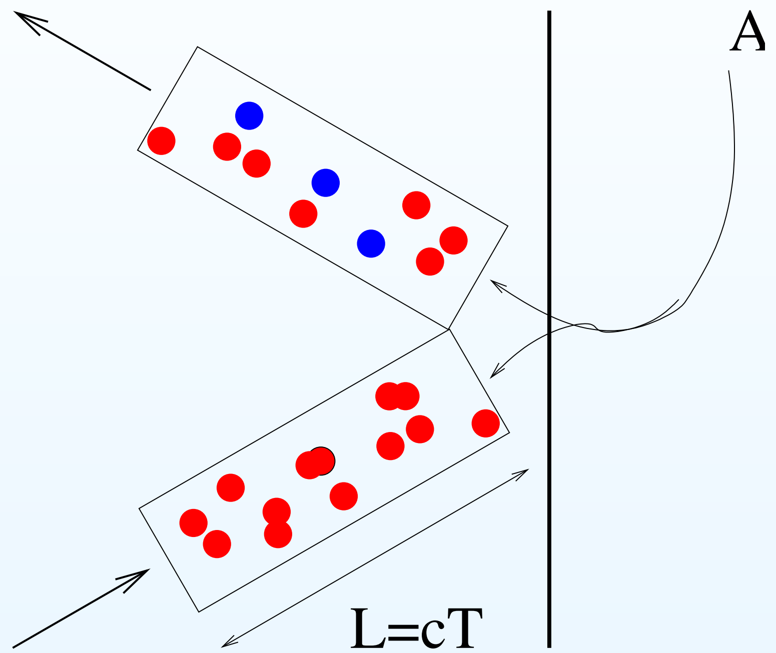
- $E = \frac{p}{r^3} \to \frac{p}{\lambda^2 r}$



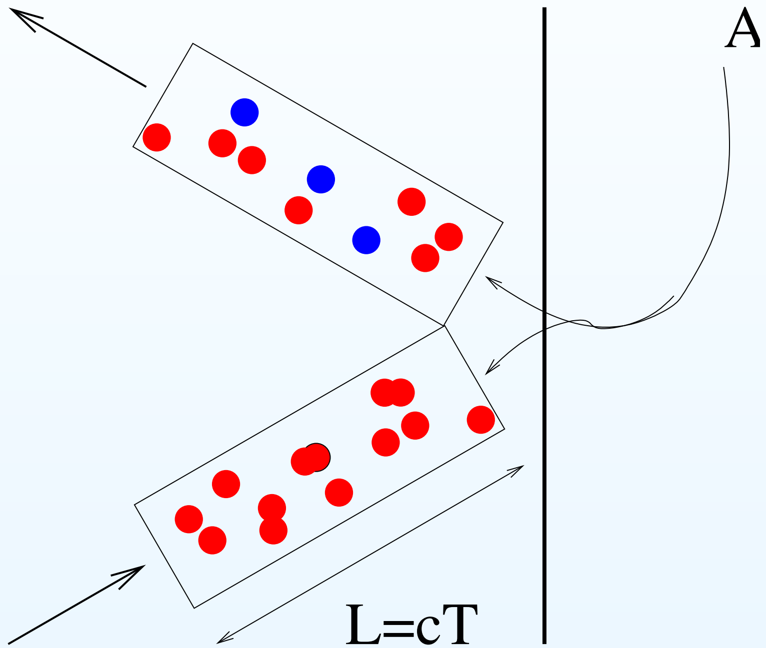
- 

- $p \approx P h^2 s \approx \frac{E^2}{e/a_B^2} \lambda r a_B$
- $E \approx \frac{a_B^3}{\lambda e} E^2$
- $I \approx c E^2 = R I^2$
- $R \approx \left(\frac{a_B}{\lambda}\right)^2 \frac{a_B}{e^2} \frac{a_B^3}{c} \approx 10^{-23}\text{cm}^2/W$

Tamaño de un fotón

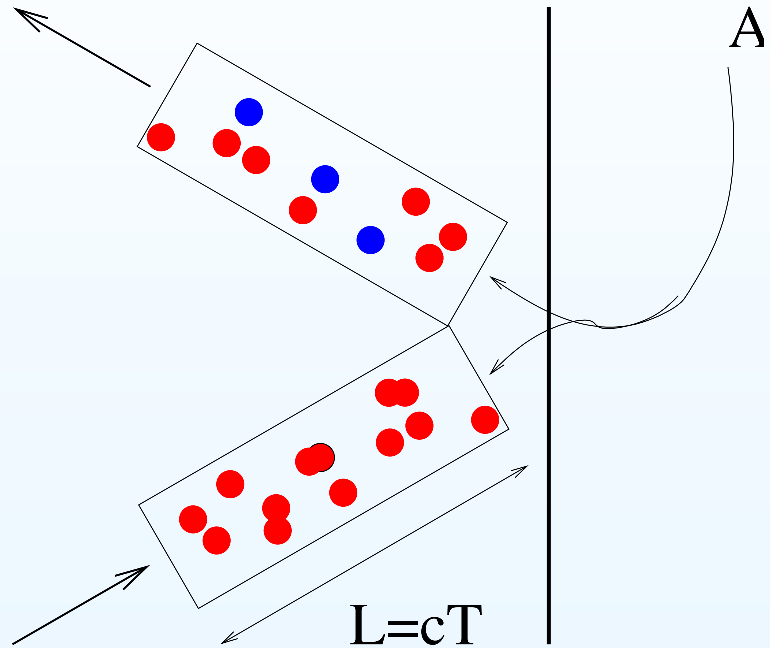
- 

Tamaño de un fotón

- 

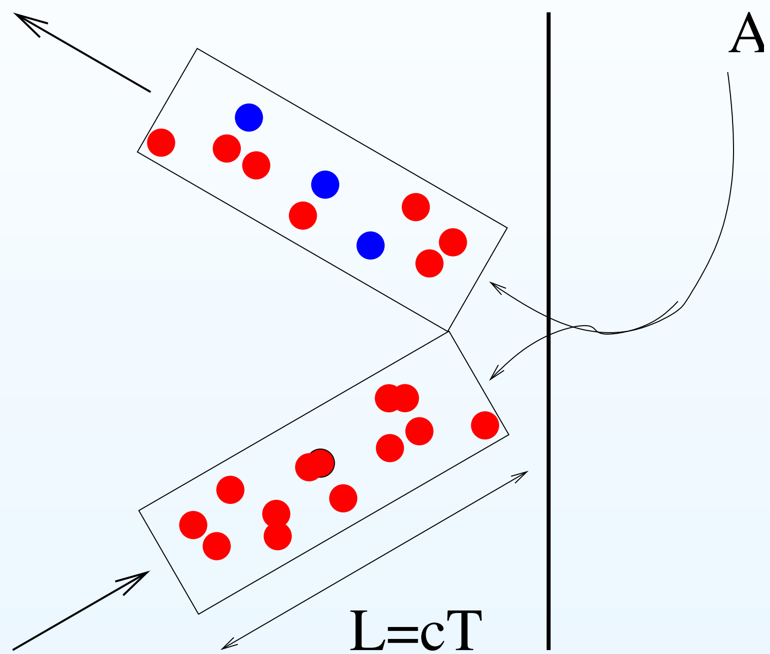
- $I \approx N\hbar\omega/AT$

Tamaño de un fotón

- 

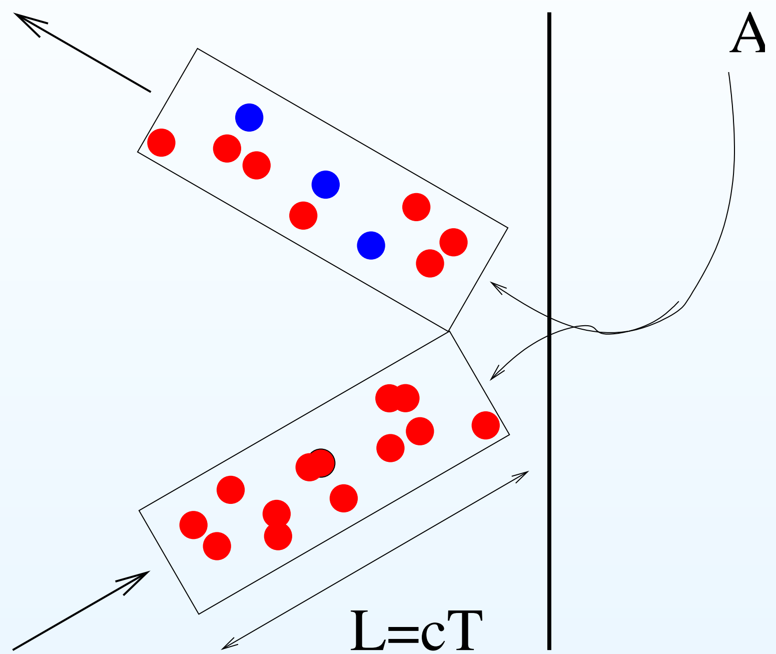
- $I \approx N\hbar\omega/AT$
- $I \approx 2N\hbar\omega/AT$

Tamaño de un fotón

- 

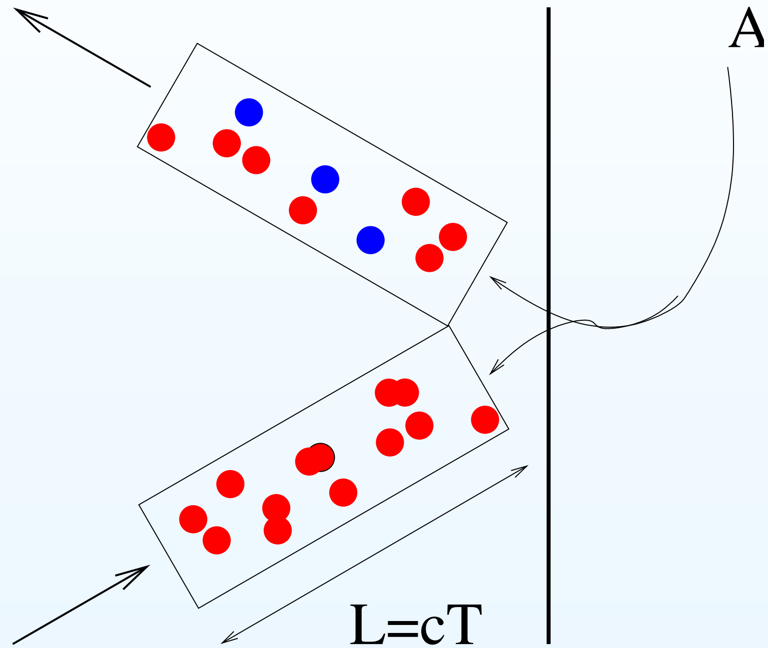
- $I \approx N\hbar\omega/AT$
- $I \approx 2N\hbar\omega/AT$
- $N = \frac{\Omega}{V}N^2$

Tamaño de un fotón

- 

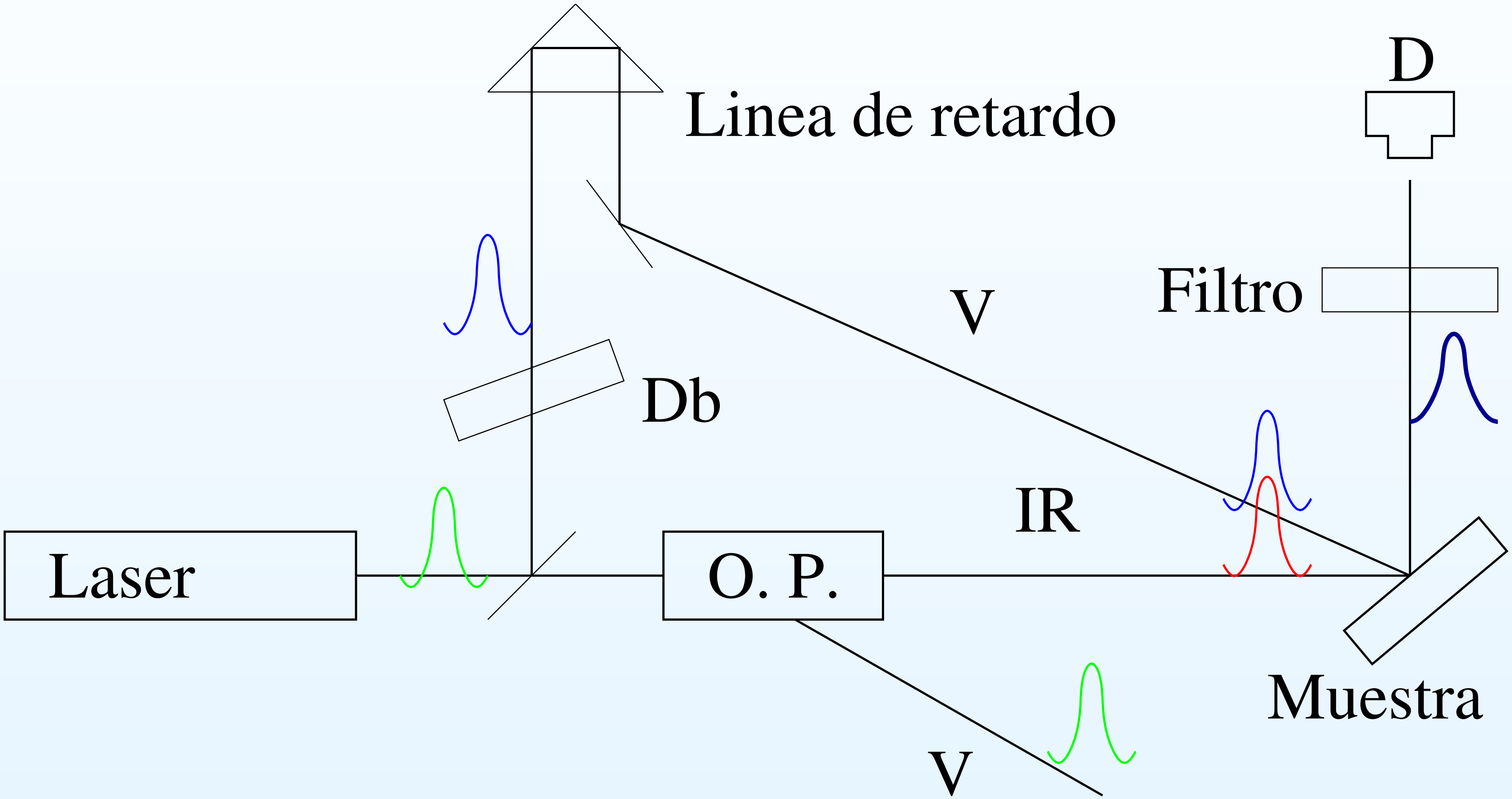
- $I \approx N\hbar\omega/AT$
- $I \approx 2N\hbar\omega/AT$
- $N = \dfrac{\Omega}{V}N^2$
- $V = AcT$

Tamaño de un fotón

- 

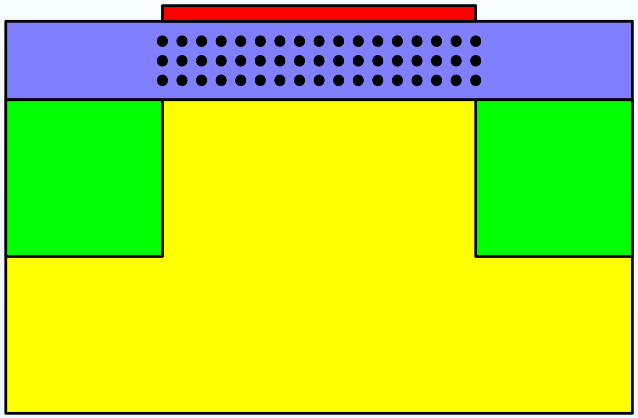
- $I \approx N\hbar\omega/AT$
- $I \approx 2N\hbar\omega/AT$
- $N = \frac{\Omega}{V} N^2$
- $V = AcT$
- $\Omega = \frac{\hbar c}{e^2}\left(\frac{a_B}{\lambda}\right)^3 a_B^3 \approx 10^{-7} a_B^3$

Diagrama SFG

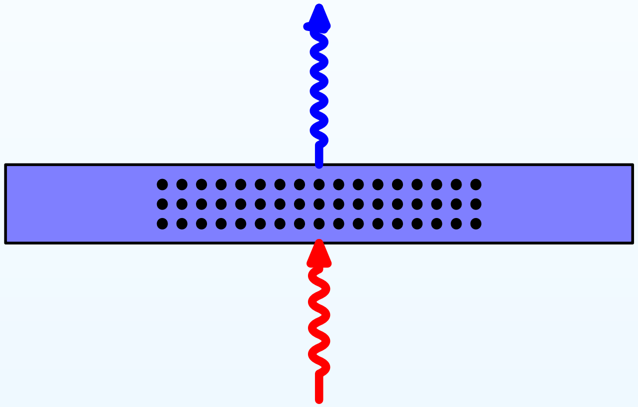


GSA por Nanopartículas

Memorias flash



Observa superficie con GSA



Experimento

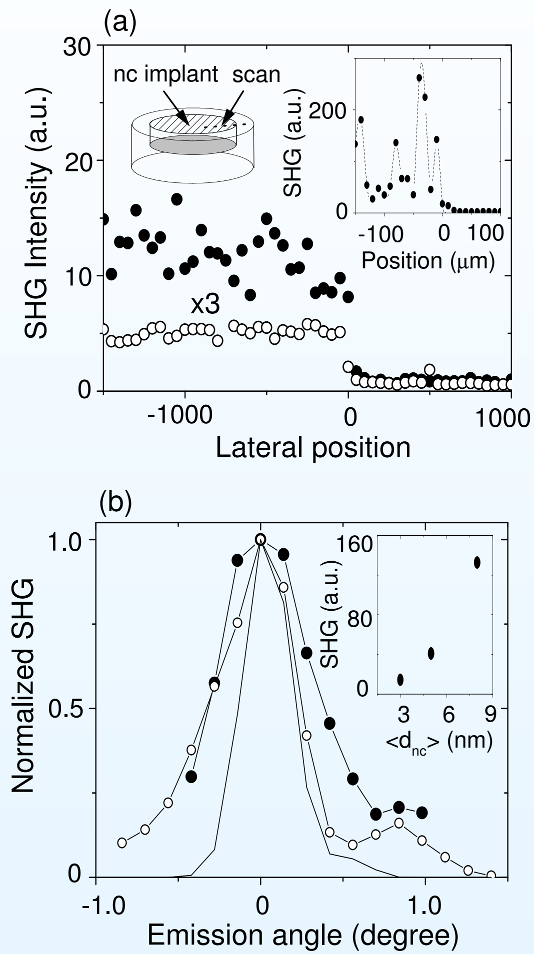


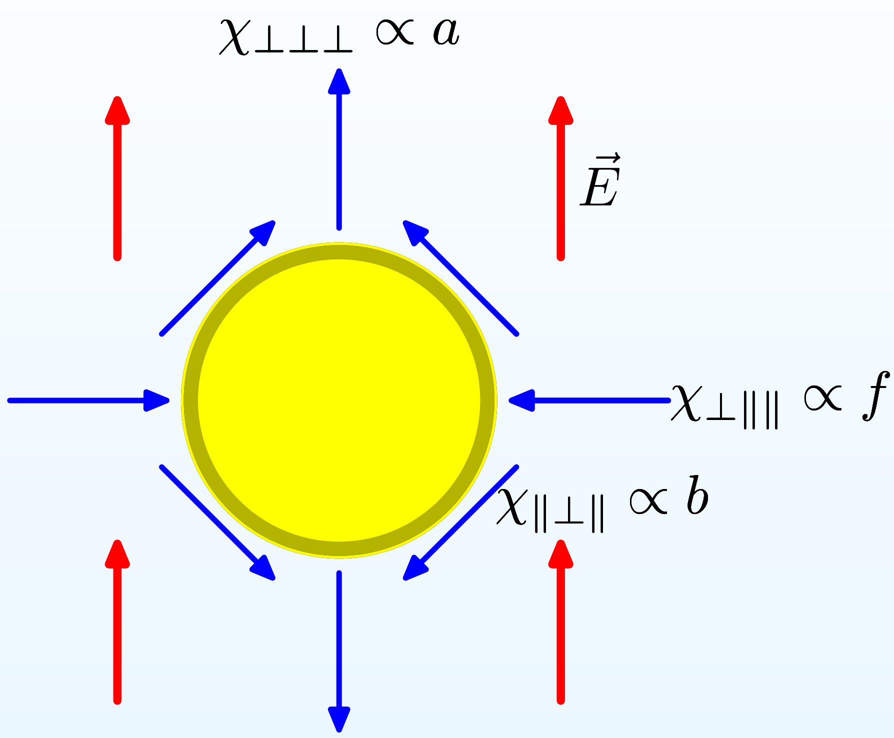
FIG. 3

13

Y. Jiang, P. T. Wilson, M. C. Downer, C. W. White, and S. P. Withrow, Appl. Phys. Lett. **78**, 766 (2001).

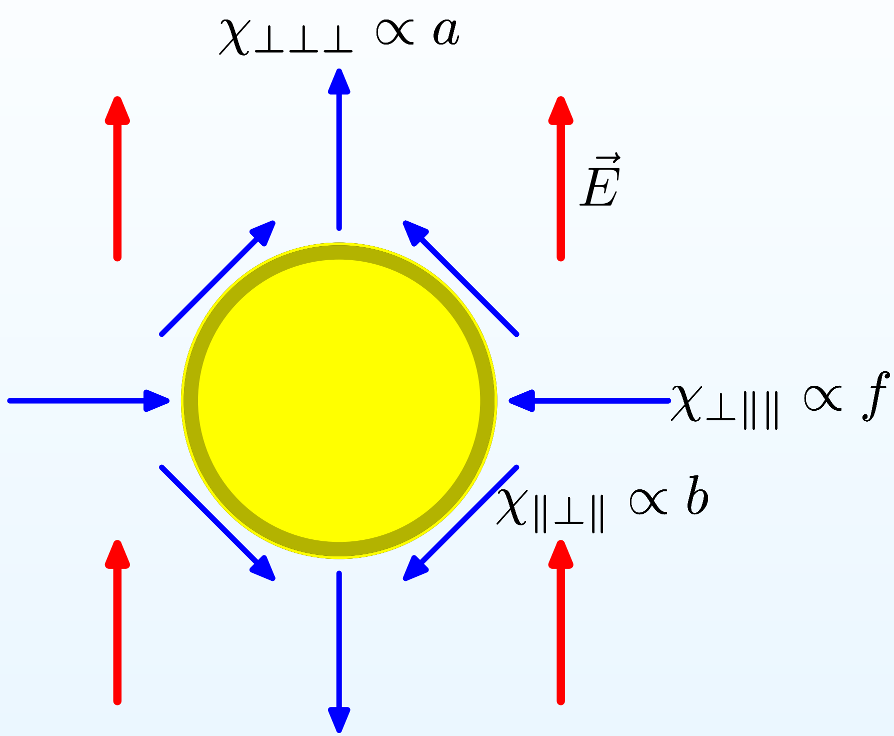
- La señal viene de las nanoesferas.
- Es sensible a la interface (recocido en Ar vs. Ar/H_2).
- GSA hacia el frente.
- Orilla vs. bulto.

GSA de una esfera



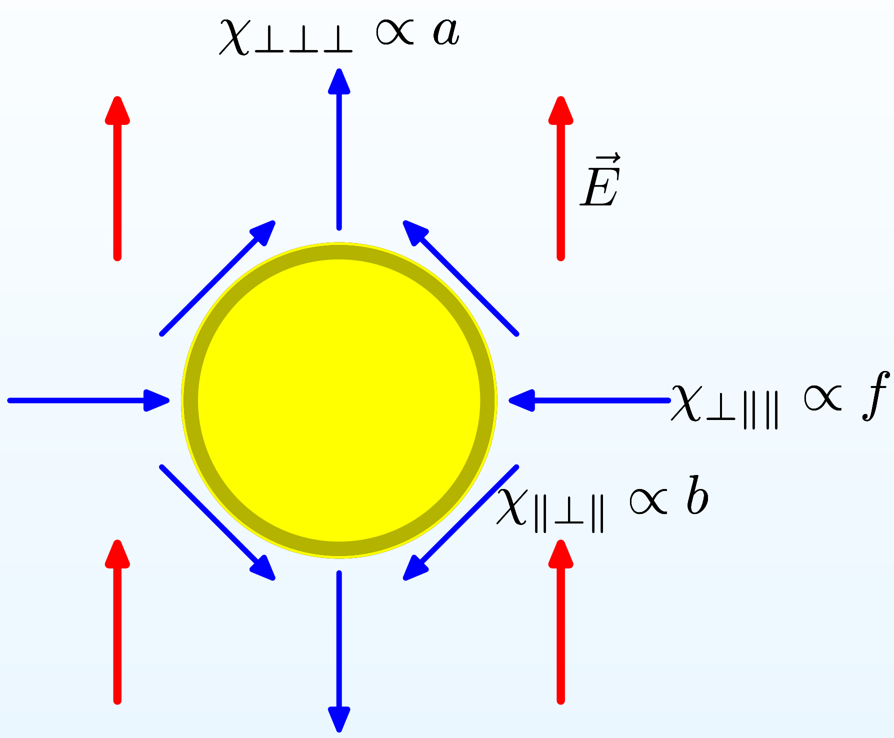
- La centrosimetría se pierde localmente. . .

GSA de una esfera



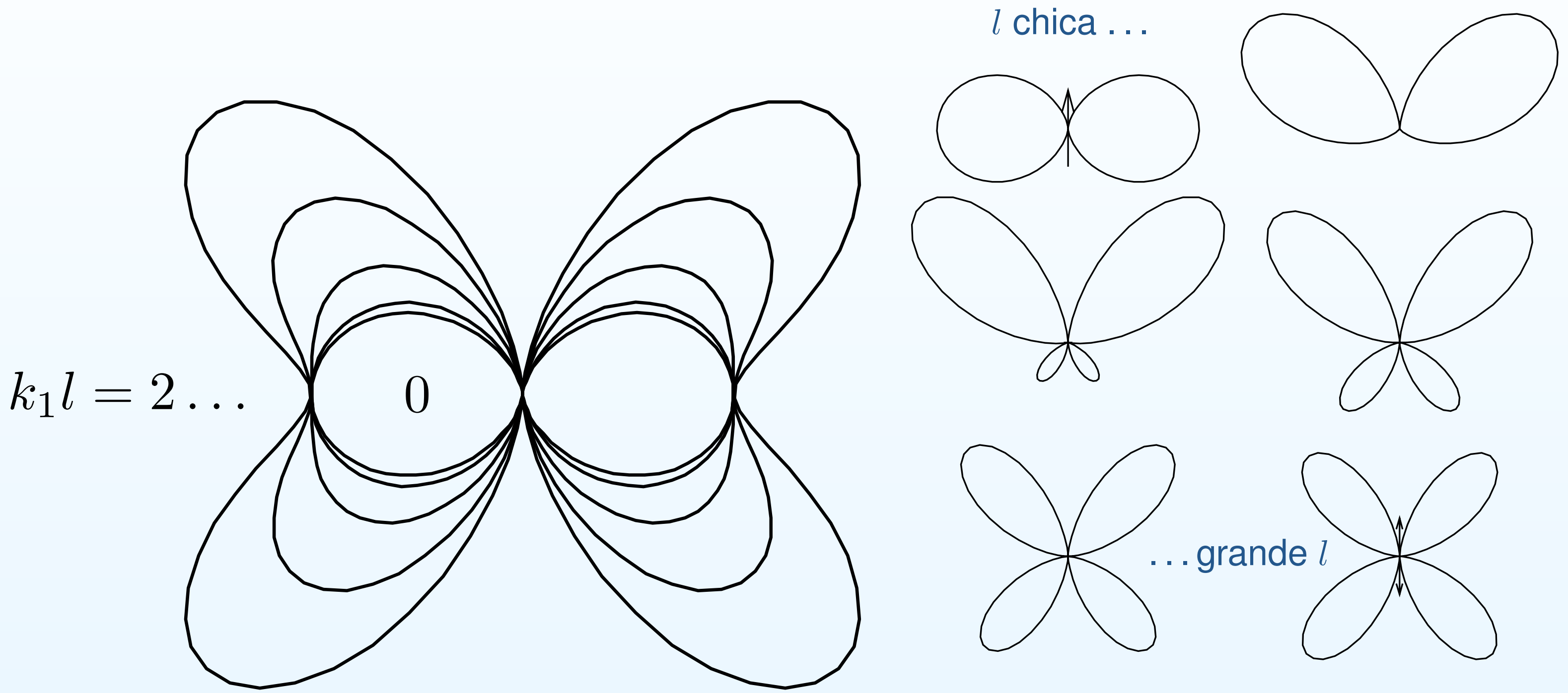
- La centrosimetría se pierde localmente...
- pero se recupera globalmente.

GSA de una esfera



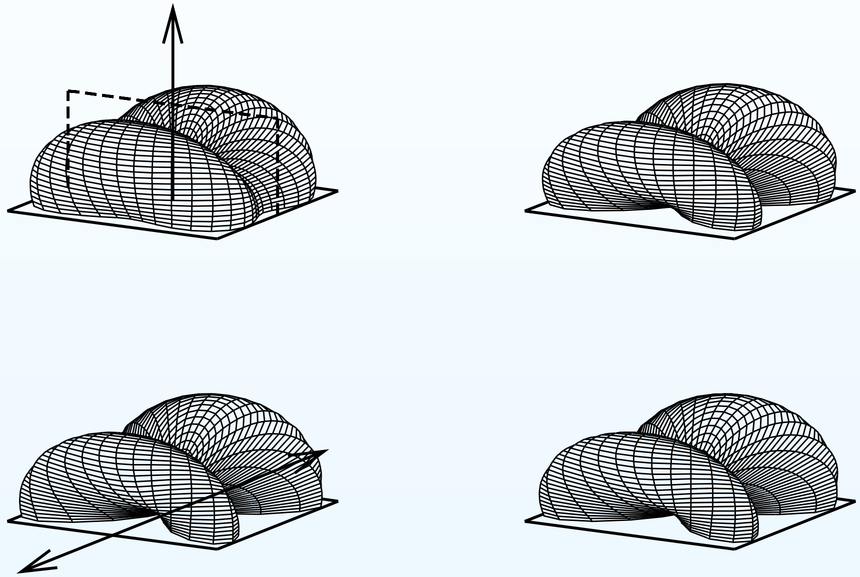
- La centrosimetría se pierde localmente. . .
- pero se recupera globalmente.
- El dipolo total es nulo.

Radiación dipolar vs. cuadrupolar

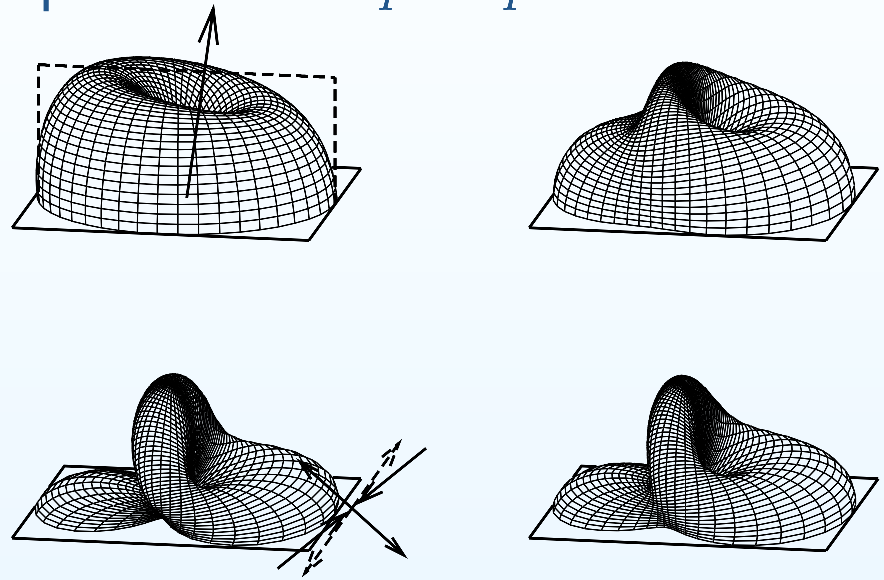


Eficiencia de GSA para nanoesfera sobre sustrato

polarización $s \rightarrow p$



polarización $p \rightarrow p$



Comparación

Cero radiación frontal y
Distribución ancha
vs.
¡Distribución angosta
alrededor de la dirección
frontal!

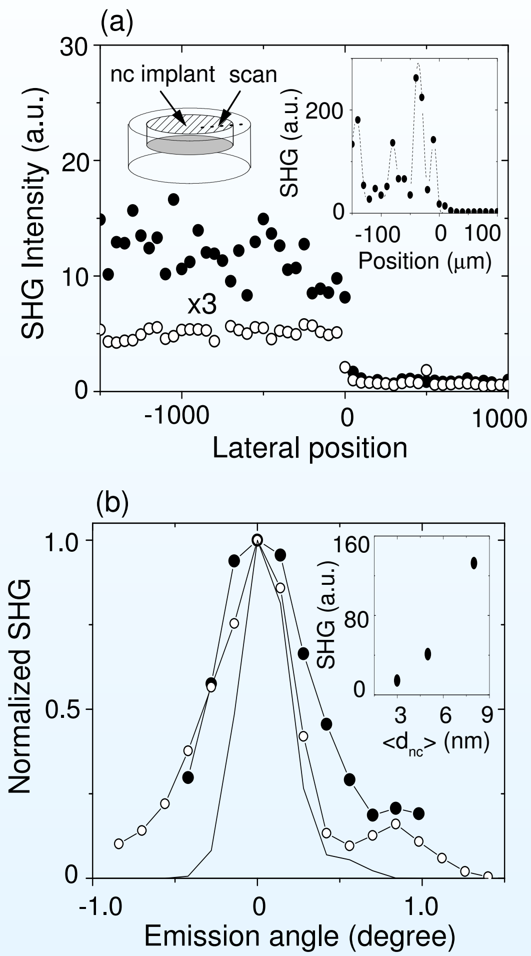
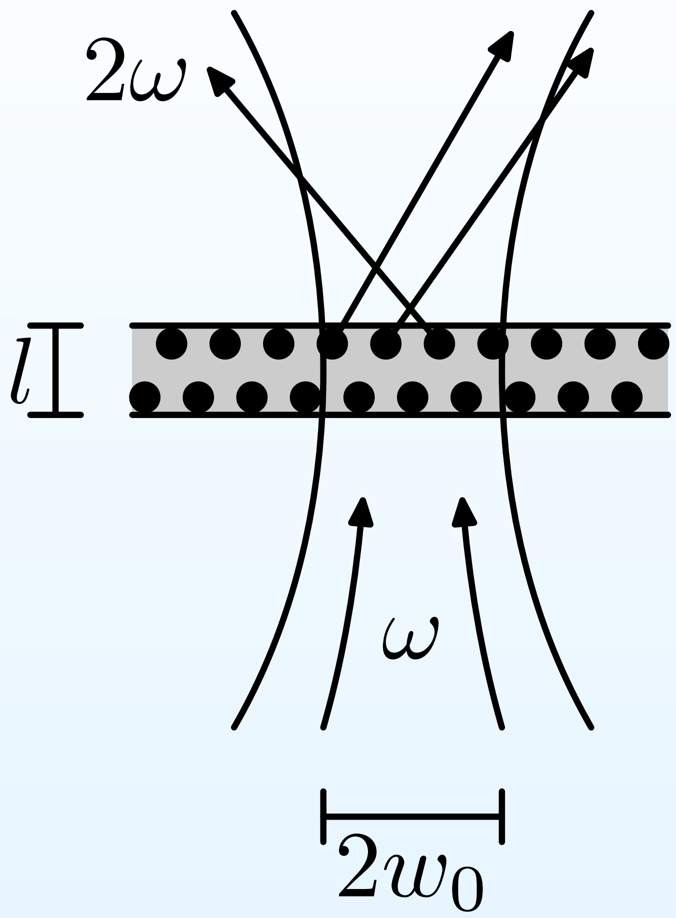
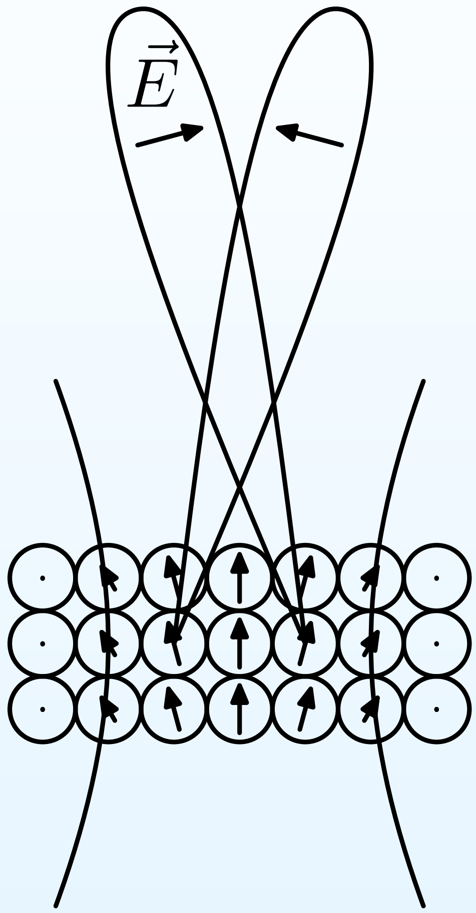


FIG. 3

13

GSA de una película compuesta





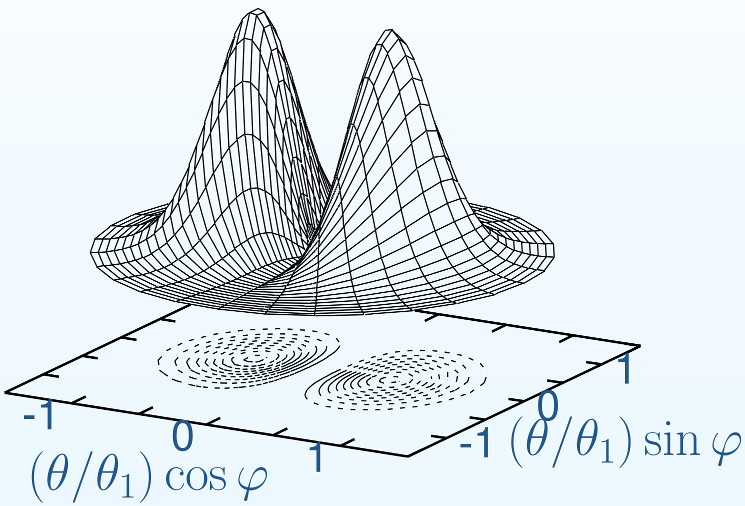
Teoría

$$
\begin{aligned}
\vec{P}^{nl} &= n_s \vec{p}^{(2)} - \frac{1}{6}\nabla \cdot \overleftrightarrow{Q}^{(2)} & \Longrightarrow \quad & \vec{j}^{(2)} \\
&= \Gamma \nabla E^2 + \Delta' \vec{E} \cdot \nabla \vec{E} & \Longrightarrow \quad & \vec{A}^{(2)} \\
& & \Longrightarrow \quad & \vec{E}^{(2)}, \vec{B}^{(2)}
\end{aligned}
$$

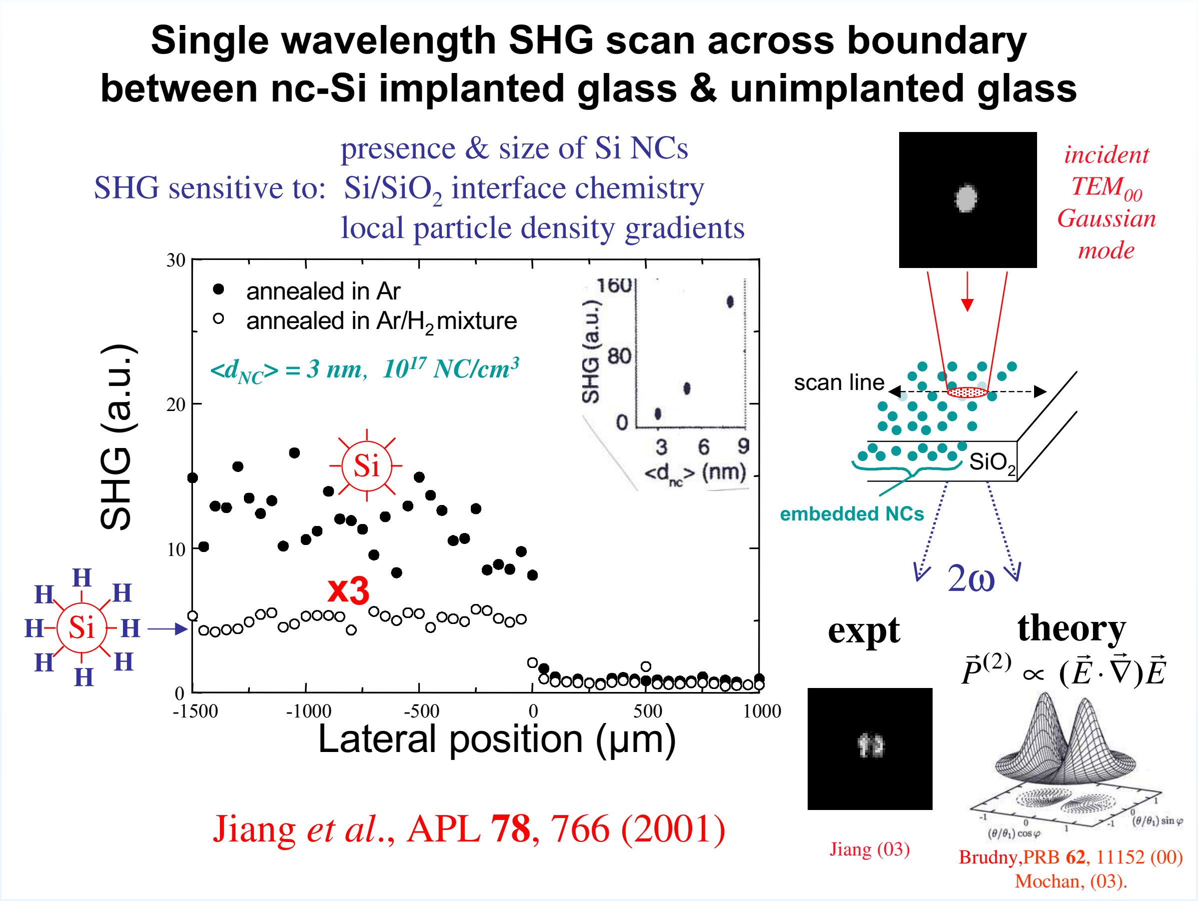
$$\Gamma = \frac{n_b}{18}(9\gamma^m + \gamma^q - 3\tilde{\gamma}^q) \qquad \Longrightarrow \quad \vec{S}^{(2)}$$

$$\Delta' \equiv n_b(\gamma^e - \gamma^m - \gamma^q/6), \qquad \Longrightarrow \quad \frac{d\mathcal{E}}{d\Omega} = \frac{1}{\mathcal{P}^2}\frac{dI^{(2)}}{d\Omega}$$

Distribución angular



Experimento



Eficiencia

$$\begin{aligned}\mathcal{E} &= 10^{-2}\zeta(qa_B)^4(ql)^2 f_b^2\theta_1^4 \frac{1}{e^2/a_B}\frac{1}{c/a_B} \\ &\approx 10^{-4}\zeta(qa_B)^4(ql)^2 f_b^2\theta_1^4\,\mathrm{W}^{-1} \\ &\approx 10^{-24}\mathrm{W}^{-1}.\end{aligned}$$

Como la polarización inducida es proporcional a $\vec{E}\nabla\vec{E} \sim E^2/w_0$, la eficiencia es proportional a la intensidad que arriba, ¡no a la potencia!

¡Más poder no es necesariamente una mejora!

Conclusiones

- El mezclado de tres ondas conduce a espectroscopías óptica sensible a superficies.
- La señal del bulto es fuertemente suprimida por centrosimetría.
- La eficiencia es muy pequeña.
- La simetría de la superficie puede observarse directamente.
- El modelo de *dipolium* conduce a expresiones analíticas y es una buena primera aproximación.
- Se puede observar la superficie de nanoesferas aisladas, depositadas en superficies y en medios compuestos.

Conclusiones

- Las contribuciones cuadrupolares y dipolares pueden ser comparables, dando origen a patrones complejos de radiación.
- No hay radiación frontal, pero si cercana.
- La eficiencia en medios compuestos no puede incrementarse simplemente aumentando la potencia incidente.