## CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA, BAJA CALIFORNIA



### PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS EN ÓPTICA

### Estudio de la generación de segundo armónico en nanoalambres

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de Maestro en Ciencias

Presenta:

**Claudio Silvestre Castro** 

Ensenada, Baja California, México

2014

Tesis defendida por

### Claudio Silvestre Castro

y aprobada por el siguiente comité

Dr. Eugenio Rafael Méndez Méndez *Director del Comité* 

Dr. Israel Rocha Mendoza Miembro del Comité Dr. Anatoly Khomenko Miembro del Comité

Dr. Jesús Alberto Maytorena Córdova Miembro del Comité

Dr. Pedro Negrete Regagnon Coordinador del Programa de Posgrado en Óptica

Dr. Jesús Favela Vara Director de Estudios de Posgrado

Noviembre, 2014

Resumen de la tesis que presenta Claudio Silvestre Castro como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Óptica.

#### Estudio de la generación de segundo armónico en nanoalambres

Resumen elaborado por:

Claudio Silvestre Castro

En este trabajo se estudia de manera teórica y numérica la generación de segundo armónico (GSA) en nanoalambres metálicos con dimensiones nanométricas. Se analizan diferentes modelos para la respuesta del segundo armónico y se muestran las similitudes entre ellos. Se encuentra que diferentes tratamientos fenomenológicos basados en la teoría electromagnética pueden describir la GSA para medios centrosimétricos arbitrarios mediante expresiones analíticas similares, siempre y cuando se utilice el modelo apropiado para la susceptibilidad eléctrica. Se discuten, además, las limitaciones de estos modelos y las diferencias entre ellos.

Utilizando el modelo del gas de electrones libres y una teoría tipo Mie, se analiza el efecto de la resonancia del plasmón localizado en el segundo armónico generado por cilindros infinitos. Se encuentra que incluso para cilindros pequeños, que cumplen la aproximación cuasi-estática, el modo de orden más bajo dentro de una aproximación multipolar para el campo esparcido es cuadrupolar.

Estudiamos numéricamente la influencia de la geometría del nanoalambre a la GSA utilizando un método riguroso basado en ecuaciones integrales. Encontramos que nanoalambres con formas irregulares iluminados por ondas planas producen segundo armónico hasta por 6 órdenes de magnitud más intenso, en comparación con cilindros con dimensiones similares. Finalmente, se explora la respuesta del segundo armónico cuando el campo de excitación posee variaciones espaciales comparables a las dimensiones de los nanoalambres estudiados y se muestra que el patrón de radiación en campo lejano depende fuertemente de la posición del nanoalambre en estos gradientes de campo.

Palabras Clave: Generación de segundo armónico, óptica no lineal, nanoalambres, plasmón de superficie localizado.

Abstract of the thesis presented by Claudio Silvestre Castro as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Master in Sciences in Optics.

#### Study of the second harmonic generation in nanowires

Abstract by:

Claudio Silvestre Castro

The second harmonic generation (SHG) from metallic nanowires was theoretically and numerically studied. Different approaches for the nonlinear response and their similarities are analyzed. We found that these different phenomenologic treatments, based on electromagnetic theory, can describe the SHG by arbitrary centrosymmetric media using similar analytic expressions, as long as the appropriate electric susceptibility is used. The limitations and possible differences of these treatments in real materials are discussed.

Considering a free electron model and a Mie-type theory, the effect of the localized plasmon resonance in the SHG by infinite cylinders is analyzed. It is shown that even for small cylinders, for which the (linear) quasi-static approximation is valid, the lowest order mode in a multipolar expansion for the harmonic field is quadrupolar.

The effect of the nanowire geometry on the SHG is analyzed numerically with an integral equation method. We calculate the SH response of nanowires with a nonregular cross section illuminated with plane waves. It is found that an increase of up to 10<sup>6</sup> in the SH response of that of a similar size cylinder, can be achieved with special geometries. Finally, the SH produced by excitation fields with spatial variations comparable to the nanowire's cross section size shows that the far field radiation pattern is dependent upon the nanowire's position within the excitation field.

Keywords: Second harmonic generation, nonlinear optics, nanowires, localized surface plasmon.

### Dedicatoria

*A* ...

### Agradecimientos

Α...

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por brindarme el apoyo económico para realizar mis estudios de maestría.

## Tabla de contenido

	Pág	gina		
Res	men en español	iii		
Res	men en inglés	iv		
Ded	catoria	$\mathbf{v}$		
Agr	decimientos	vi		
$\mathbf{List}$	de figuras	viii		
$\mathbf{List}$	de tablas	xi		
1.	Introducción	1		
2. 3.	Generación de segundo armónico en medios centrosimétricos         2.1.       Consideraciones generales	7 9 11 20 25 27 <b>30</b> 30 20		
4.	<ul> <li>Análisis y discusión de resultados</li> <li>4.1. Fuentes de la generación de segundo armónico en medios centrosimétricos</li> <li>4.2. Dependencia del segundo armónico con la forma del nanoalambre 4.2.1. Cilindros</li></ul>	<ul> <li>39</li> <li>43</li> <li>44</li> <li>45</li> <li>46</li> <li>53</li> <li>58</li> <li>65</li> </ul>		
5.	Resumen y conclusiones	75		
List	Lista de referencias			
А.	Descripción analítica y muestreo del nanoalambre	83		

# Lista de figuras

Figura

D.		
$\mathbf{P}$ é	001	ทอ
ιc	181	ma

1.	Sistema de referencia local $\hat{x},\hat{z}$ en la superficie. $\hfill\hfil$	10
2.	Representación esquemática del problema. Un frente de onda incide sobre un nanoalambre en dirección perpendicular a su eje de invariancia. La luz es esparcida a la frecuencia fundamental y al segundo armónico	31
3.	Diagrama de la geometría del esparcimiento.	39
4.	Eficiencia de esparcimiento a (a) $\omega$ y (b) $2\omega$ para cilindros de plata con radios $R = 10, 15$ nm, iluminados con una onda plana con longitud de onda $350 \leq \lambda \leq 500$ nm. El campo incide sobre la dirección horizontal positiva $x_1, \ldots$	47
5.	(a) $\Delta \epsilon_2(\omega)$ para cilindros con $R = 10$ y 15 nm. (b) Acercamiento a las resonancias de la figura 4(b). El hecho de que los mínimos en (a) coincidan con los máximos en (b) nos permite identificar el modo en resonancia ( $l = 2$ en este caso)	50
6.	Patrones de radiación en campo lejano para cilindros de plata a la frecuencia fundamental (a) y la del segundo armónico (b). La longitud de onda del campo incidente es $\lambda = 386$ nm para el cilindro con $R = 10$ nm y $\lambda = 392$ nm para $R = 15$ nm. Las longitudes de onda del campo incidente corresponden a las frecuencias de resonancia en la figura 4(b) y 5(b)	51
7.	Eficiencia de esparcimiento para cilindros de plata a la frecuencia fundamental (a) y del segundo armónico (b), como función de $x = 2\pi R/\lambda$ y $10 \le R \le 100$ para $\lambda/2 = 200, 206$ y 193 nm	52
8.	Patrones de radiación en campo lejano para cilindros de plata con $R = 34$ y 42 nm a $\omega$ (a) y 2 $\omega$ (b). Los radios de los cilindros corresponden al segundo máximo (l=3) de $Q_{pp}(2\omega)$ en la figura 7 para las longitudes de onda $\lambda = 200$ y 206 nm.	53
9.	Módulo cuadrado del campo magnético en la región del campo cercano al nanoalambre en escala logarítmica. La longitud de onda incidente es $\lambda = 400$ nm y el campo incide a lo largo del eje $x_1$ positivo. (a) Campo esparcido a la frecuencia fundamental. (b) Campo esparcido al doble de la frecuencia	54
10.	Notación empleada para ilustrar la situación física en el esparcimiento por nanoalambres con sección transversal elíptica.	55
11.	El parámetro $p$ y su relación con la elipse para 2 orientaciones diferentes	55
12.	Eficiencia de esparcimiento $Q_{pp}(2\omega)$ en función del parámetro $p$ para (a) $\theta = 0^{\circ}$ , (b) $\theta = 90^{\circ}$ y (c) $\theta = 45^{\circ}$ . El campo incide en dirección del eje $x_1$ y su longitud de onda es $\lambda = 400$ nm	56
13.	Patrones de radiación a la frecuencia fundamental (a) y al segundo armónico (b) para un nanoalambre elíptico con $R_x = 15$ nm, $p = 3.88$ y 6.07, a una longitud de onda $\lambda = 400$ nm. La relaciones de aspecto $p$ de los nanoalambres corresponden a las líneas verticales señaladas en la figura 12(a)	57

# Lista de figuras (continuación)

### Figura

Eficiencia de esparcimiento a $2\omega$ como función de la longitud de onda para elipses con relaciones de aspecto $p = 8, 9, 9.5$ y 10. La longitud de onda incidente $960 \le \lambda \le 1440$ nm se encuentra en el infrarrojo cercano	58
Mapa del módulo cuadrado del campo magnético $ H_2(\mathbf{r} 2\omega) ^2$ para (a) una elipse alineada a la dirección de propagación del campo incidente y (b) a un ángulo de $-45^\circ$ respecto a la dirección de polarización del campo incidente. La longitud de onda del campo incidente es $\lambda = 820$ nm	59
Notación empleada para describir la geometría de las partículas con sección transversal cuadrada, triangular y sus variaciones.	60
Eficiencia de esparcimiento para el segundo armónico para cuadrados y triángulos para ángulos de incidencia $\theta_{inc} = 0^{\circ}$ (a) y 45° (b). Las dimensiones de ambos tipos de nanoalambres son $L_x = L_z = 20$ nm	61
(a)-(b) Eficiencia de esparcimiento a $\omega$ y (b)-(c) a $2\omega$ como función de $L_x$ para partículas cuadradas, triangulares, variaciones de un cuadrado y variaciones de un triángulo. La longitud de onda del campo incidente es $\lambda = 820$ nm. El campo incide a lo largo del eje $x_1$ positivo	62
Patrón de radiación de campo lejano para nanoalambres con secciones trans- versales cuadradas y triangulares con caras planas (a) y para nanoalambres con secciones transversales cuadradas y triangulares con caras hundidas (b). Las dimensiones de los nanoalambres cuadrados son $L_x = L_z = 287$ nm y $L_x = L_z = 230$ para los nanoalambres triangulares. Estos valores de $L_x$ y $L_z$ corresponden a las líneas verticales en la figura 18 (c) y (d). La longitud de onda del campo incidente es $\lambda = 820$ nm	63
Eficiencia de esparcimiento a $2\omega$ para partículas con diferente sección transversal.	64
Módulo cuadrado del campo magnético $ H_2(\mathbf{r} 2\omega) ^2$ en la cercanía de nanoa- lambres triangulares para ángulos de incidencia $\theta = 0^\circ$ (a), $30^\circ$ (b), $60^\circ$ (c), y 90° (d). La longitud de onda del campo incidente es $\lambda = 820$ nm. El vector del campo incidente se ilustra en la parte superior de cada mapa	66
Módulo cuadrado del campo $H_2(\mathbf{r} 2\omega)$ en nanoalambres cuadrados para diferentes ángulos de incidencia $\theta = 0^\circ, 11^\circ, 22^\circ$ y 45°.	67
Descripción de la geometría de esta sección. Dos ondas planas inciden sobre la partícula y forman un patrón de interferencia cuyas franjas dependen del ángulo $\theta_{int}$ .	68
	Eficiencia de esparcimiento a $2\omega$ como función de la longitud de onda para elipses con relaciones de aspecto $p = 8, 9, 9.5$ y 10. La longitud de onda incidente $960 \le \lambda \le 1440$ nm se encuentra en el infrarrojo cercano

# Lista de figuras (continuación)

Figura

<ul> <li>24. Patrones de radiación correspondientes al esparcimiento de una partícula cilíndrica iluminada por dos ondas planas que interfieren a un ángulo θ<sub>int</sub>. En el centro de la figura se muestran los patrones de interferencia en que está inmersa la partícula. En todos los casos la partícula está en el centro del patrón de franjas. 69</li> <li>25. Eficiencias de esparcimiento Q<sub>p</sub>(ω) y Q<sub>pp</sub>(2ω) en función del ángulo de interferencia θ<sub>int</sub>. La parte inferior muestra algunos patrones de radiación producidos a 2ω correspondientes a la zona señalada en Q<sub>pp</sub>(2ω)</li></ul>			
<ul> <li>25. Eficiencias de esparcimiento Q<sub>p</sub>(ω) y Q<sub>pp</sub>(2ω) en función del ángulo de interferencia θ<sub>int</sub>. La parte inferior muestra algunos patrones de radiación producidos a 2ω correspondientes a la zona señalada en Q<sub>pp</sub>(2ω)</li></ul>	24.	Patrones de radiación correspondientes al esparcimiento de una partícula cilíndrica iluminada por dos ondas planas que interfieren a un ángulo $\theta_{int}$ . En el centro de la figura se muestran los patrones de interferencia en que está inmersa la partícula. En todos los casos la partícula está en el centro del patrón de franjas.	69
<ul> <li>26. Ilustración del campo incidente sobre el nanoalambre (a). Las ondas planas incidentes interfieren a un ángulo θ<sub>int</sub> = 180°. Eficiencias de esparcimiento Q<sub>p</sub>(ω) (b) y Q<sub>pp</sub>(2ω) (c) en función de la posición del nanoalambre en el patrón de franjas. La longitud de las ondas incidentes es λ = 400 nm y el periodo de las franjas es 200 nm</li></ul>	25.	Eficiencias de esparcimiento $Q_p(\omega)$ y $Q_{pp}(2\omega)$ en función del ángulo de interfe- rencia $\theta_{int}$ . La parte inferior muestra algunos patrones de radiación producidos a $2\omega$ correspondientes a la zona señalada en $Q_{pp}(2\omega)$	70
<ul> <li>27. Mapas de campo cercano para un nanoalambre triangular iluminado por dos ondas planas que interfieren con un ángulo θ<sub>int</sub> = 90°, con la geometría mostrada en la parte superior. Se muestran los mapas del módulo cuadrado del campo magnético incidente ((a) y (d)), los mapas del módulo cuadrado del campo magnético total a ω ((b) y (e)) y a 2ω ((c) y (f)). En la parte superior, el nanoalambre se encuentra en el centro del patrón de franjas, mientras que en la parte inferior el patrón de franjas se ha recorrido 200 nm hacia el lado derecho</li></ul>	26.	Ilustración del campo incidente sobre el nanoalambre (a). Las ondas planas incidentes interfieren a un ángulo $\theta_{int} = 180^{\circ}$ . Eficiencias de esparcimiento $Q_p(\omega)$ (b) y $Q_{pp}(2\omega)$ (c) en función de la posición del nanoalambre en el patrón de franjas. La longitud de las ondas incidentes es $\lambda = 400$ nm y el periodo de las franjas es 200 nm	71
<ul> <li>28. Mapas de campo cercano para un nanoalambre triangular iluminado por dos ondas planas que interfieren con un ángulo θ<sub>int</sub> = 90°, con la geometría mostrada en la parte superior. Se muestran los mapas del módulo cuadrado del campo magnético incidente ((a) y (d)), los mapas del módulo cuadrado del campo magnético total a ω ((b) y (e)) y a 2ω ((c) y (f)). En la parte superior, el nanoalambre se encuentra en el centro del patrón de franjas, mientras que en la parte inferior el patrón de franjas se ha recorrido 250 nm hacia la izquierda. 73</li> <li>A.1. (a) Sistema de referencia. (b) Figura generada con un muestreo angular uniforme. (c) Figura generada con el muestreo M1. (d) Parámetro M para muestreo angular muestreo angular muestreo angular muestreo angular muestreo angular muestreo angular muestreo (a) parámetro M para muestreo (b) Parámetro M<sub>i</sub> para cada par consecutivo de puntos. (c) ángulos utilizados en diferentes tipos de muestreo. 86</li> </ul>	27.	Mapas de campo cercano para un nanoalambre triangular iluminado por dos ondas planas que interfieren con un ángulo $\theta_{int} = 90^{\circ}$ , con la geometría mos- trada en la parte superior. Se muestran los mapas del módulo cuadrado del campo magnético incidente ((a) y (d)), los mapas del módulo cuadrado del campo magnético total a $\omega$ ((b) y (e)) y a $2\omega$ ((c) y (f)). En la parte superior, el nanoalambre se encuentra en el centro del patrón de franjas, mientras que en la parte inferior el patrón de franjas se ha recorrido 200 nm hacia el lado derecho	72
<ul> <li>A.1. (a) Sistema de referencia. (b) Figura generada con un muestreo angular uniforme. (c) Figura generada con el muestreo M1. (d) Parámetro M para muestreo angularmente uniforme y (e) parámetro M para muestreo M1</li></ul>	28.	Mapas de campo cercano para un nanoalambre triangular iluminado por dos ondas planas que interfieren con un ángulo $\theta_{int} = 90^{\circ}$ , con la geometría mostrada en la parte superior. Se muestran los mapas del módulo cuadrado del campo magnético incidente ((a) y (d)), los mapas del módulo cuadrado del campo magnético total a $\omega$ ((b) y (e)) y a $2\omega$ ((c) y (f)). En la parte superior, el nanoalambre se encuentra en el centro del patrón de franjas, mientras que en la parte inferior el patrón de franjas se ha recorrido 250 nm hacia la izquierda.	73
A.2. (a) Figura muestreada con la técnica $M2$ . (b) Parámetro $M_i$ para cada par consecutivo de puntos. (c) ángulos utilizados en diferentes tipos de muestreo. 86	A.1.	(a) Sistema de referencia. (b) Figura generada con un muestreo angular unifor- me. (c) Figura generada con el muestreo $M1$ . (d) Parámetro $M$ para muestreo angularmente uniforme y (e) parámetro $M$ para muestreo $M1$	85
	A.2.	(a) Figura muestreada con la técnica $M2$ . (b) Parámetro $M_i$ para cada par consecutivo de puntos. (c) ángulos utilizados en diferentes tipos de muestreo.	86

Página

Tabla

Página

### Capítulo 1. Introducción

Desde la primera demostración de la generación del segundo armónico (GSA) de un láser de rubí en una muestra de cuarzo (Franken *et al.*, 1961), el interés en fenómenos ópticos que dependen de manera no lineal (NL) con el campo de excitación ha motivado el desarrollo de una nueva área de estudio ahora conocida como óptica no lineal. La óptica no lineal estudia la respuesta de materiales a la luz cuando estos interactúan de una manera que no es lineal con el campo incidente. La GSA es un caso particular de respuesta NL de segundo orden (cuadrático), así como la generación del tercer armónico es un caso particular de respuesta de tercer orden. Sin embargo, la óptica no lineal va más allá de la generación de armónicos y gran cantidad de fenómenos ópticos NL han sido descritos con el paso del tiempo.

Este trabajo se enfoca específicamente en la generación de segundo armónico. Se trata de un fenómeno en el que la interacción de luz con el medio provoca que ésta sea convertida a luz del doble de la frecuencia. Uno de los principales requisitos para observar efectos de este tipo es que la fuente de luz sea suficientemente intensa; al menos del orden de  $kW/cm^2$ , ya que de otra manera es difícil detectarlos (Shen, 2003), por lo que usualmente se utilizan fuentes de luz láser.

La respuesta de segundo orden del medio depende de simetrías geométricas y estructurales del material, así como de gradientes del campo a través de él. La primera característica impone restricciones a la GSA, haciéndola atractiva para diagnosticar características estructurales del material, mientras que la segunda implica efectos de no localidad espacial, lo que significa que la respuesta en algún punto del material depende del campo no solo en ese punto, sino en una vecindad de éste. En relación a su dependencia con la simetría, la GSA en medios que no tienen simetría de inversión puede alcanzar niveles de eficiencia relativamente altos a comparación de medios centrosimétricos, por lo que el fenómeno ha sido investigado y descrito ampliamente en la literatura para materiales sin simetría de inversión y diferentes técnicas experimentales se han desarrollado desde la época de Franken *et al.* (1961) para alcanzar dichas eficiencias (Shen, 2003; Boyd, 2008).

Como ya se mencionó, la importancia que tiene la simetría del medio en la eficiencia de la GSA, la hacen una herramienta muy útil para conocer propiedades estructurales de materiales. Un caso especial se presenta cuando el medio posee simetría de inversión. En este caso también existe una contribución de segundo orden a la respuesta NL, que es pequeña en comparación con el segundo armónico generado en medios no centrosimétricos, pero no es nula. Se han estudiado las restricciones que impone la simetría en este tipo de materiales en la GSA desde la década de 1960 (Pershan, 1963). La baja intensidad del segundo armónico en estos medios, normalmente del orden de 1 fotón por cada 10<sup>13</sup>-10<sup>17</sup> fotones incidentes (Lüpke, 1999), es considerada una consecuencia de los efectos de la simetría estructural del medio. La simetría de inversión prohibe que se genere el segundo armónico en una aproximación dipolar, el orden de mayor magnitud en una expansión multipolar para el campo (Jackson, 1975). Por esta razón, las contribuciones diferentes de cero aparecen en aproximaciones de orden mayor.

Además de esta contribución, existe otra contribución a la GSA en medios centrosimétricos que tiene un origen diferente. El interés en la generación de segundo armónico en medios centrosimétricos creció por el hecho de que en presencia de una superficie y, en general, en la interfase entre dos medios, la simetría del material se pierde, permitiendo una contribución dipolar a la GSA. Esto conecta el área de la óptica no lineal con la de física de superficies. Esta idea ha sido estudiada analítica y experimentalmente (Bloembergen *et al.*, 1968; McGilp, 1995; Lüpke, 1999), avanzando hacia al desarrollo de técnicas ópticas que revelan información acerca de la estructura de la superficie o interfase entre sólidos, así como la presencia de moléculas adheridas a ella.

La contribución de la interfase o superficie al segundo armónico se modela como la respuesta de una hoja de carga a lo largo de la interfase que divide ambos medios, justo donde se pierde la simetría de inversión. Esta capa u hoja de carga es capaz de polarizarse y emitir radiación al doble de la frecuencia. Comúnmente, esta capa se supone muy delgada, con un ancho mucho menor a la longitud de onda. En términos del campo eléctrico, esta capa de carga puede representarse como una discontinuidad en la componente del campo que es normal a la superficie que divide ambos medios (Bloembergen *et al.*, 1968; Shen, 2003). Esta representación se utiliza para definir una polarización superficial a la frecuencia del segundo armónico a través de la polarización no lineal de segundo orden en el volumen del medio. Como ya hemos mencionado, a pesar de que dentro de la aproximación dipolar está prohibida la GSA, existe una contribución en la aproximación cuadrupolar.

Se han reportado en la literatura distintas expresiones analíticas de la polarización no lineal de segundo orden para medios centrosimétricos (Bloembergen *et al.*, 1968; Mendoza y Mochán, 1996; Dadap *et al.*, 1999) incluyendo la respuesta de la superficie. Esto ha permitido desarrollar técnicas que utilizan la GSA como una herramienta de caracterización no destructiva de superficies, pues tiene una alta sensibilidad al estado de la superficie (Mc-Gilp, 1995; Lüpke, 1999). Es común utilizar tratamientos fenomenológicos para describir la GSA en estos medios, los modelos basados en la teoría electromagnética clásica constituyen una buena aproximación para la descripción del fenómeno y concuerdan con su contraparte cuántica (Mendoza y Mochán, 1996). Aun así, existen relativamente pocas comparaciones de las predicciones teóricas con resultados experimentales y las bases teóricas que describen este fenómeno siguen siendo investigadas.

Con los recientes avances en fabricación de nanoestructuras y la disponibilidad de fuentes de luz coherente de alta potencia, se ha retomado interés en la GSA y la atención hacia este fenómeno se refleja en una gran cantidad de trabajos publicados en la última década. Parte de esta atención se ha dirigido a la interacción NL de luz con metales, en donde efectos asociados a los electrones de conducción se vuelven importantes y ocasionan resonancias que pueden intensificar el campo electromagnético en regiones de dimensiones muy pequeñas en comparación de la longitud de onda (Zayats *et al.*, 2005).

La rama de la óptica que estudia esta interacción de la luz con metales es conocida como plasmónica y ha recibido mucha atención en los últimos años debido a estos efectos de resonancia y confinamiento de luz. Estos efectos resonantes en metales representan el acoplamiento de luz a oscilaciones colectivas de electrones en el metal, por lo que se posibilita una intensificación del campo en espacios muy pequeños en comparación con la longitud de onda. Estas resonancias pueden ocasionar ondas propagantes en una interfase metaldieléctrica o excitaciones localizadas del campo en partículas metálicas, siendo estas últimas las de mayor interés para el trabajo presentado aquí.

Es importante aclarar las diferencias fundamentales entre las diferentes resonancias plasmónicas: las primeras mencionadas son ondas propagantes a lo largo de la superficie o interfase, que decaen exponencialmente en la dirección normal a la superficie, estas ondas son llamadas plasmones polaritones de superficie (PPS). Por otro lado, las resonancias de mayor interés en este trabajo, son aquellas que generan excitaciones localizadas en partículas metálicas o en cavidades metálicas con diferentes geometrías, a estas resonancias se les llama plasmones localizados y son oscilaciones electrónicas confinadas a la partícula. A diferencia de los PPS, que no pueden ser excitados directamente por ondas electromagnéticas de volumen debido a que su número de onda es mayor, los plasmones localizados si se excitan directamente y la posición espectral de la resonancia no depende del vector de onda incidente.

Las resonancias de los plasmones localizados dependen de la forma y el tamaño de la partícula, así como de la función dieléctrica del metal y la polarización del campo incidente. La excitación de estas resonancias en procesos no lineales como la GSA han sido estudiadas desde hace varias décadas (Simon *et al.*, 1974). Otros efectos no lineales como el esparcimiento Raman y el efecto Kerr óptico también pueden verse favorecidos por estas resonancias (Kauranen y Zayats, 2012).

Gran parte de los trabajos realizados sobre procesos NL de segundo orden se han realizado en el contexto de la física de superficies. Es decir, en geometrías de reflexión o transmisión de medios semi-infinitos con superficies planas o rugosas. En contraste, en este trabajo estudiamos la GSA en partículas cilíndricas con diferentes formas (superficies cerradas). Como un ejemplo de la interacción no lineal de luz con metales, se ha encontrado que en superficies rugosas metálicas se puede incrementar la señal de segundo armónico por varios órdenes de magnitud, lo que se atribuye a resonancias plasmónicas y efectos de esparcimiento múltiple (Zayats *et al.*, 2005).

Regresando a los primeros estudios de la GSA en medios centrosimétricos, a pesar de obtener señal de segundo armónico, los autores de estos trabajos no encontraron una dependencia clara con parámetros estructurales de la interfase o con partículas adheridas en la superficie, por lo que este campo se mantuvo sin progreso significativo hasta la década de 1980, con los trabajos de Shen. Shen utilizó la GSA como una herramienta para el estudio de superficies, realizando pruebas con muestras fabricadas bajo condiciones de alto vacío, a diferencia de los trabajos realizados 20 años atrás. Poco después de Shen, estudios de las propiedades estructurales en películas delgadas de semiconductores establecieron a la GSA como una poderosa herramienta para el estudio del estado de la superficie a escalas atómicas (McGilp, 1995). Al principio de la década de 1990, con el desarrollo de láseres pulsados de modos amarrados (mode-locked en inglés) como el láser de Titanio:Zafiro y de los osciladores ópticos paramétricos, fue posible cubrir un rango continuo de longitudes de onda, desde el infrarrojo hasta el ultravioleta, permitiendo a su vez estudios espectroscópicos en interfases como Si/SiO2 y ZnSe/GaAs. Se realizaron estudios acerca de la dinámica de portadores de carga, como hidrógeno en superficies de silicio, arsenuro de galio y sus aplicaciones en el proceso de su fabricación (Lüpke, 1999). Con trabajos de este tipo, la GSA ha ganado una buena reputación dentro de las técnicas espectroscópicas no invasivas en superficies, capaz de determinar la dinámica de portadores de carga en superficies y su estructura vibracional en una gran cantidad de situaciones prácticas.

En este trabajo se presenta un estudio teórico y numérico de la GSA por partículas de medios centrosimétricos que son invariantes en una dirección (nanoalambres) y que son excitados con ondas planas propagándose en alguna dirección perpendicular al eje del nanoalambre. Comúnmente supondremos iluminación en la región del infrarrojo cercano, obteniendo el segundo armónico en la región visible. Los resultados obtenidos se ilustran con cálculos de esparcimiento para nanoalambres metálicos, principalmente plata, embebidos en vacío o aire, en donde efectos plasmónicos pueden jugar un papel importante. Para esto, se utilizó el método de la ecuación integral descrito en detalle por (Maradudin *et al.*, 1990), el cual se ha utilizado ampliamente en cálculos de esparcimiento por superficies y partículas.

La estructura de la tesis es la siguiente: En el capítulo 2 se describe en detalle el problema y se presenta el modelo de la respuesta no lineal de segundo orden en medios centrosimétricos. Se presenta también la contribución de la superficie al segundo armónico que se genera. Partiendo de los formalismos presentados por Valencia *et al.* (2003) y Mendoza y Mochán (1996), se demuestra que dentro de la teoría electromagnética clásica, la GSA puede describirse de manera general para metales y dieléctricos mediante la misma polarización NL. Modificando el modelo de Mendoza y Mochán, intentamos generalizar estos modelos para evaluar la respuesta de la superficie cuando la función dieléctrica lineal está dada por una combinación de la respuesta del gas de electrones libres (GEL) o el modelo de Lorentz de electrones ligados al átomo. En el capítulo 3 se presenta la metodología utilizada para realizar los cálculos numéricos. Primero se aborda el tema de esparcimiento por partículas y se introducen los parámetros necesarios para caracterizar ópticamente a la partícula. Posteriormente, se describe el método de la ecuación integral y partiendo de las ecuaciones de Maxwell, se obtienen las expresiones necesarias para calcular los parámetros mencionados en el problema de esparcimiento por partículas. Finalmente, con ayuda de las expresiones obtenidas en el capítulo 2 para las fuentes de luz al doble de la frecuencia, se presentan las condiciones de frontera necesarias para el campo NL y se describe su incorporación al método integral.

En el capítulo 4 se presentan y discuten los resultados obtenidos, comenzando por el caso de partículas iluminadas por una onda plana monocromática. Se estudia la influencia de la polarización de la onda incidente en la GSA. Ejemplificamos los resultados con curvas que corresponden a situaciones experimentales comunes. Después de esto, se analiza la respuesta de nanoalambres con diferentes formas, así como la dependencia de esta respuesta con el tamaño del nanoalambre y la dirección de incidencia (siempre perpendicular a la dirección de invariancia). Se presentan resultados que permiten explorar las resonancias que se pueden excitar en el segundo armónico y sus diferencias con las excitadas a la frecuencia fundamental. El último capítulo resume el trabajo realizado, sus principales aportaciones y limitaciones, así como algunas posibilidades para continuarlo.

# Capítulo 2. Generación de segundo armónico en medios centrosimétricos

#### 2.1. Consideraciones generales

La luz se puede considerar como una onda que cumple una serie de propiedades descritas por la teoría electromagnética clásica. Los fenómenos descritos en esta teoría toman en cuenta la naturaleza ondulatoria de la luz y la manera en que interactúa con medios continuos. Esto significa que la respuesta electromagnética de este tipo de medios, es un promedio de las respuestas de todas las partículas que constituyen dicho medio. Una teoría macroscópica como esta es útil para describir el campo electromagnético en regiones del espacio que son pequeñas en comparación con la longitud de onda, pero lo suficientemente grandes para tener una gran cantidad de átomos.

Aunque la luz también puede ser descrita como un corpúsculo o partícula (el fotón) mediante la física cuántica, la teoría clásica es una muy buena aproximación para la descripción de gran cantidad de fenómenos ópticos, en comparación con teorías más sofisticadas. Por estas razones, en este trabajo se aborda el problema de la GSA mediante la teoría electromagnética clásica, en donde las ecuaciones de Maxwell describen el comportamiento de la luz y su interacción con medios continuos. Para describir la GSA, partimos de las ecuaciones de Maxwell macroscópicas para medios isotrópicos, homogéneos y libres de fuentes (Stone, 1963):

$$\boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \qquad (1a)$$

$$\boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \qquad (1b)$$

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{D} = 0, \qquad (1c)$$

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{H} = 0. \tag{1d}$$

En estas expresiones se denota al campo eléctrico como **E**, al campo magnético como **H**, **B** es el vector de inducción magnética y **D** es el vector de desplazamiento eléctrico. Estos dos últimos obedecen las llamadas relaciones constitutivas:

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} = \epsilon(\omega)\mathbf{E}, \qquad (2a)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi \mathbf{M} = \frac{1}{\mu(\omega)} \mathbf{B} \,. \tag{2b}$$

Aquí  $\mathbf{P}$  es la polarización inducida por el campo, que depende del material, así como la magnetización  $\mathbf{M}$ . La permeabilidad magnética es  $\mu(\omega)$  y también se ha definido  $\epsilon(\omega)$ , que es llamada la permitividad o constante dieléctrica del medio, puede ser real o compleja y en general depende de la frecuencia  $\omega$ , pero no de la dirección de propagación del campo, ya que estamos considerando las propiedades ópticas de medios isotrópicos. En esta notación, los diferentes campos vectoriales tienen dependencia espacial y, considerando campos monocromáticos, también hay una dependencia con la frecuencia:

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}(\mathbf{r}|\Omega), \qquad (3a)$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}(x_1, x_2, x_3), \Omega = \omega, 2\omega. \tag{3b}$$

Consideramos entonces campos monocromáticos de la forma  $\mathbf{E}(\mathbf{r}|\omega) = \mathbf{E}(\mathbf{r})e^{-i\omega t}$ , en donde la amplitud compleja  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  representa la componente de Fourier del campo a frecuencia  $\omega$ . La dependencia temporal se asumirá de esta forma pero por brevedad se suprimirá de la notación. En este trabajo sólo consideramos las componentes de Fourier del campo a frecuencia fundamental  $\omega$  y su segundo armónico  $2\omega$ . De aquí en adelante, suponemos que el medio que rodea a la nanopartícula es vacío ( $\epsilon = 1$ ), mientras que  $\epsilon(\omega)$  es la permitividad del medio que constituye a la nanopartícula.

El problema de la GSA se trata en una manera general para geometrías invariantes en una dirección. Algunas simplificaciones ocurren en las ecuaciones de Maxwell para este caso, pues el campo electromagnético puede describirse en términos de dos campos escalares independientes entre ellos. Estas polarizaciones son comúnmente denominadas como s y p. Con las ecuaciones de Maxwell (1) para medios no magnéticos ( $\mu(\omega) = 1$ ) y campos con la dependencia temporal descrita anteriormente, podemos escribir dos conjuntos independientes de ecuaciones. El primero es

$$\frac{\partial E_2(\mathbf{r}|\omega)}{\partial x_3} = -i\frac{\omega}{c}H_1(\mathbf{r}|\omega), \qquad (4a)$$

$$\frac{\partial E_2(\mathbf{r}|\omega)}{\partial x_1} = i\frac{\omega}{c}H_3(\mathbf{r}|\omega), \qquad (4b)$$

$$\frac{\partial H_3(\mathbf{r}|\omega)}{\partial x_1} - \frac{\partial H_1(\mathbf{r}|\omega)}{\partial x_3} = i\frac{\omega}{c}\epsilon(\omega)E_2(\mathbf{r}|\omega).$$
(4c)

En este caso, el campo se puede especificar completamente por la componente  $E_2$  (polarización s). De la misma forma, la componente  $H_2$  describe la polarización p mediante el otro conjunto de ecuaciones

$$\frac{\partial H_2(\mathbf{r}|\omega)}{\partial x_3} = i\frac{\omega}{c}\epsilon(\omega)E_1(\mathbf{r}|\omega), \qquad (5a)$$

$$\frac{\partial H_2(\mathbf{r}|\omega)}{\partial x_1} = -i\frac{\omega}{c} \left[\epsilon(\omega), E_3(\mathbf{r}|\omega)\right]$$
(5b)

$$\left[\frac{\partial E_3(\mathbf{r}|\omega)}{\partial x_1} - \frac{\partial E_1(\mathbf{r}|\omega)}{\partial x_3}\right] = -i\frac{\omega}{c}H_2(\mathbf{r}|\omega).$$
(5c)

Estos conjuntos de ecuaciones y las condiciones de frontera apropiadas proporcionan la información necesaria para resolver el problema electromagnético lineal, en donde se asume que el campo  $\mathbf{D}$  es una función que depende linealmente de  $\mathbf{E}$ .

Para aplicar las condiciones de frontera en la evaluación del problema, resulta conveniente utilizar un sistema de coordenadas local, como se muestra en la figura 1.

#### 2.2. El modelo de respuesta no lineal

Para la GSA, además de la dependencia lineal, necesitamos considerar que **D** es una función que depende de manera cuadrática con **E**. Esta dependencia es la que ocasiona la generación de una onda al doble de la frecuencia. El caso más general (suma de frecuencias) en la respuesta de orden cuadrático de un medio es aquel en donde dos campos **E**<sub>1</sub> y **E**<sub>2</sub>, en principio de cualquier polarización y frecuencias  $\omega_1$  y  $\omega_2$ , excitan al medio y generan ondas con frecuencias  $\omega_1 + \omega_2$ ,  $\omega_1 - \omega_2$  y cero (campo constante).



Figura 1: Sistema de referencia local  $\hat{x}$ ,  $\hat{z}$  en la superficie.

La GSA es un caso particular en donde la interacción de un campo a frecuencia  $\omega$  con el medio genera un campo a  $2\omega$ , es decir  $\omega_1 = \omega_2$ . El campo generado al doble de la frecuencia obedece las ecuaciones de Maxwell escritas anteriormente con  $2\omega$  en lugar de  $\omega$ , pero ahora consideramos una relación constitutiva de la forma

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}|2\omega) = \epsilon(2\omega)\mathbf{E}(\mathbf{r}|2\omega) + \mathbf{P}^{\mathbf{NL}}(\mathbf{r}|2\omega).$$
(6)

Partiendo de estas ecuaciones, de la solución lineal del problema, y de un modelo para la polarización no lineal  $\mathbf{P}^{\mathbf{NL}}$ , es posible calcular la respuesta de la partícula a la frecuencia del segundo armónico.

La polarización NL de segundo orden relaciona los diferentes productos entre campos (a la frecuencia fundamental) y sus derivadas, con las susceptibilidades de segundo orden del medio. Debido a la relativa alta eficiencia con que se produce segundo armónico, el caso más estudiado de la GSA es el de cristales anisotrópicos que no poseen simetría de inversión. Por otro lado, para medios isotrópicos y centrosimétricos existen varias maneras de calcular **P**<sup>NL</sup>: Por ejemplo, utilizando electrodinámica clásica con osciladores forzados (Mendoza y Mochán, 1996), mediante métodos de mecánica cuántica (Bloembergen *et al.*, 1968; Shen, 2003) o con tratamientos fenomenológicos independientes de los modelos utilizados (Mizrahi y Sipe, 1988).

En la aproximación dipolar, la generación del segundo armónico en medios con simetrá de inversión está prohibida, por lo que la luz generada a  $2\omega$  tiene orígenes diferentes a aquella generada en medios no centrosimétricos. El origen de esta radiación fue considerado por (Pershan, 1963) en la aproximación cuadrupolar, atribuyendo la respuesta a gradientes de campo en el volumen del medio NL. Poco tiempo después, en trabajos realizados por (Bloembergen *et al.*, 1968), la superficie fue considerada como una fuente del segundo armónico, bajo la idea de que al atravesar la superficie de un material, ya sea hacia espacio libre o cualquier otro medio, la simetría del volumen del medio se pierde, permitiendo una contribución dipolar a  $\mathbf{P}^{\mathbf{NL}}$ . Para modelar esta respuesta, es común suponer que la transición de un medio a otro define una región del espacio que es mucho menor que la longitud de onda de la luz.

A continuación se analizan dos formalismos que describen la GSA: El primero utiliza las ecuaciones de Maxwell partiendo de una forma general de la polarización NL dada por Bloembergen y la respuesta de la superficie se incluye explícitamente en las condiciones de frontera (Valencia *et al.*, 2003). En el segundo, la respuesta se modela como la de una distribución continua de entidades polarizables, las cuales son independientes entre sí. La respuesta de la superficie o interfaz se obtiene a partir de la polarización NL obtenida para el volumen del medio (Mendoza y Mochán, 1996).

#### 2.2.1. Generación de segundo armónico en partículas bidimensionales

Partiendo de las ecuaciones de Maxwell para el segundo armónico en geometrías invariantes en una dirección y la relación constitutiva para el campo armónico  $\mathbf{D}(\mathbf{r}|2\omega)$ , podemos obtener dos conjuntos de ecuaciones para el caso no lineal. Para el segundo armónico, los dos conjuntos de ecuaciones desacoplados están dados por

$$\frac{\partial E_2(\mathbf{r}|2\omega)}{\partial x_3} = -i\frac{2\omega}{c}H_1(\mathbf{r}|2\omega), \qquad (7a)$$

$$\frac{\partial E_2(\mathbf{r}|2\omega)}{\partial x_1} = i\frac{2\omega}{c}H_3(\mathbf{r}|2\omega), \qquad (7b)$$

$$\left[\frac{\partial H_3(\mathbf{r}|2\omega)}{\partial x_1} - \frac{\partial H_1(\mathbf{r}|2\omega)}{\partial x_3}\right] = i\frac{2\omega}{c} \left[\epsilon_{II}(2\omega)E_2(\mathbf{r}|2\omega) + 4\pi P_2^{NL}(\mathbf{r}|2\omega)\right].$$
(7c)

para polarización s y

$$\frac{\partial H_2(\mathbf{r}|2\omega)}{\partial x_3} = i \frac{2\omega}{c} \left[ \epsilon_{II}(2\omega) E_1(\mathbf{r}|2\omega) + 4\pi P_1^{NL}(\mathbf{r}|2\omega) \right] , \qquad (8a)$$

$$\frac{\partial H_2(\mathbf{r}|2\omega)}{\partial x_1} = -i\frac{2\omega}{c} \left[ \epsilon_{II}(2\omega), E_3(\mathbf{r}|2\omega) + 4\pi P_3^{NL}(\mathbf{r}|2\omega) \right]$$
(8b)

$$\left[\frac{\partial E_3(\mathbf{r}|2\omega)}{\partial x_1} - \frac{\partial E_1(\mathbf{r}|2\omega)}{\partial x_3}\right] = -i\frac{2\omega}{c}H_2(\mathbf{r}|2\omega).$$
(8c)

para polarización p.

Estos conjuntos desacoplados están determinados por  $E_2$  y  $H_2$ , por lo que el problema es esencialmente escalar, al igual que en el caso lineal. Es claro que necesitamos conocer la expresión de la polarización no lineal para poder resolver estos sistemas de ecuaciones. La primera contribución a la polarización no lineal en el volumen del medio está dada por el término cuadrupolar, el cual involucra al tensor de susceptibilidades de tercer orden que tiene 21 elementos diferentes de cero, de los cuales solamente 3 son independientes (Shen, 2003; Boyd, 2008). La expresión para la polarización no lineal toma la siguiente forma (Bloembergen *et al.*, 1968; McGilp, 1995; Lüpke, 1999):

$$\mathbf{P}^{NL}(\mathbf{r}|2\omega) = \alpha [\mathbf{E}(\mathbf{r}|\omega) \cdot \nabla] \mathbf{E}(\mathbf{r}|\omega) + \beta \mathbf{E}(\mathbf{r}|\omega) [\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}|\omega)] + \gamma \nabla [\mathbf{E}(\mathbf{r}|\omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}|\omega)].$$
(9)

donde  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son constantes dependientes de la frecuencia que discutiremos más adelante. Esta forma de la polarización no lineal se obtiene de una manera perturbativa descrita en detalle en (Bloembergen *et al.*, 1968).

Para el caso lineal, las condiciones de frontera se establecen a partir de la continuidad de las componentes tangenciales de los campos. Esto significa que  $H_y$  y  $E_y$  son continuos a través de la interfaz. Para evaluar las condiciones de frontera para el caso no lineal, utilizamos las ecuaciones de Maxwell para escribir la componente tangencial de la ecuación (1b):

$$\frac{\partial}{\partial z}H_y(x,z|2\omega) = \frac{2i\omega}{c}D_x(x,z|2\omega).$$
(10)

Integrando a lo largo de  $\hat{z}$  obtenemos

$$H_y^+(x,\delta|2\omega) - H_y^-(x,-\delta|2\omega) = \frac{2i\omega}{c} 4\pi \lim_{\delta \to 0} \int_{-\delta}^{\delta} P_x^{NL}(x,z|2\omega) dz.$$
(11)

Para escribir el lado derecho hemos utilizado la ecuación (2a) y el hecho de que los campos no tienen singularidades al cruzar la interfaz. Los superíndices + y – indican que el campo es evaluado justo por encima de la superficie o justo debajo de ella, respectivamente. De manera similar, para la componente tangencial  $E_y(x, z|2\omega)$  obtenemos de (1b) que

$$\frac{\partial}{\partial z}E_x(x,z|2\omega) = \frac{2i\omega}{c}H_x(x,z|2\omega) + \frac{\partial}{\partial z}E_z(x,z|2\omega).$$
(12)

Integrando a lo largo de  $\hat{z}$  obtenemos

$$E_y^+(x,\delta|2\omega) - E_y^-(x,-\delta|2\omega) = -4\pi \frac{\partial}{\partial z} \left[ \lim_{\delta \to 0} \int_{-\delta}^{\delta} \frac{P_z^{NL}(x,z|2\omega)}{\epsilon(2\omega)} dz \right].$$
 (13)

Las ecuaciones (11) y (13) son las condiciones de frontera para el segundo armónico y están expresadas en términos de la polarización no lineal. Ya que debemos tomar el límite cuando  $\delta$  tiende a cero, sólo las partes singulares de la polarización no lineal contribuirán a las integrales. A partir de estas condiciones de frontera podemos definir los componentes de la polarización no lineal de superficie. Estas susceptibilidades superficiales relacionan las amplitudes de los campos a la frecuencia fundamental con los componentes de la polarización no lineal de la superficie a  $2\omega$ , que para medios isotrópicos se caracteriza con 3 elementos distintos  $\chi^s_{zzz}$ ,  $\chi^s_{ztt}$  y  $\chi^s_{ttz}$ . Las componentes de la polarización de la superficie a  $2\omega$  se han definido como

$$\mathbf{P}_{t}^{s}(\mathbf{r}_{s}|2\omega) = \lim_{\delta \to 0} \int_{-\delta}^{\delta} P_{x}^{NL}(x, z|2\omega) dz = \chi_{ttz}^{s} \left[ \mathbf{E}_{t}(\mathbf{r}_{s}|\omega) D_{z}(\mathbf{r}_{s}|\omega) \right],$$
(14)

$$P_z^s(\mathbf{r}_s|2\omega) = \lim_{\delta \to 0} \int_{-\delta}^{\delta} \frac{P_z^{NL}(x, z|2\omega)}{\epsilon(2\omega)} dz = \chi_{zzz}^s \left[ D_z(\mathbf{r}_s|\omega) \right]^2 + \chi_{ztt}^s \left[ \mathbf{E}_t(\mathbf{r}_s|\omega) \cdot \mathbf{E}_t(\mathbf{r}_s|\omega) \right].$$
(15)

Es importante aclarar que para escribir estas expresiones se ha utilizado la convención de que la permutación de los campos no contribuye a la polarización. Aunque ya se presentó la expresión general que describe la GSA, hasta aquí no hemos introducido ningún modelo en particular para la polarización no lineal en la metodología descrita. A continuación definimos una nueva notación en donde hacemos explícita la naturaleza escalar del problema, ya que sólo necesitamos conocer una componente del campo eléctrico o magnético para el caso de polarización s o p, respectivamente. De esta manera introducimos las siguientes definiciones:

$$\mathbf{H}^{(\mathbf{I},\mathbf{II})}(\mathbf{r}|\mathbf{\Omega}) = (0, \psi_n^{(I,II)}(\mathbf{r}|\mathbf{\Omega}), 0), \tag{16}$$

$$\mathbf{E}^{(\mathbf{I},\mathbf{II})}(\mathbf{r}|\mathbf{\Omega}) = (0, \psi_s^{(I,II)}(\mathbf{r}|\mathbf{\Omega}), 0).$$
(17)

Aquí  $\Omega = \omega, 2\omega$  y los superíndices (I, II) indican que el campo se evalúa dentro (II) o fuera (I) de la nanopartícula. También es conveniente definir la curva que describe la sección transversal del nanoalambre, es decir, el perfil de la superficie de la nanopartícula. Es conveniente hace esto en términos de un solo parámetro t, de manera que podemos escribir

$$\mathbf{r}_{s}(t) = \left[\xi(t), \eta(t)\right],\tag{18}$$

donde  $\xi(t) \ge \eta(t)$  son funciones que representan las componentes  $x \ge z$  del vector que describe la trayectoria. También es útil escribir las expresiones para un vector tangenete a la superficie de la partícula

$$\mathbf{X} = [\xi'(t), \eta'(t)],\tag{19}$$

y para uno normal a la superficie

у

$$\mathbf{Z} = [-\eta'(t), \xi'(t)]. \tag{20}$$

Estos vectores tienen magnitud  $\phi(t) = \sqrt{\left[\xi'(t)\right]^2 + \left[\eta'(t)\right]^2}$  y en algunos casos se tendrán que

normalizar. Los operadores de derivada normal y derivada tangente (no normalizados) están dados por

$$\frac{\partial}{\partial Z} = \left[ -\eta'(t)\frac{\partial}{\partial x_1} + \xi'(t)\frac{\partial}{\partial x_3} \right],\tag{21a}$$

$$\frac{\partial}{\partial X} = \left[\xi'(t)\frac{\partial}{\partial x_1} + \eta'(t)\frac{\partial}{\partial x_3}\right].$$
(21b)

Finalmente, el campo  $\psi_{s,p}^{(I,II)}$ , su derivada tangente y su derivada normal  $\Upsilon_{s,p}^{(I,II)}$  evaluados en la superficie se definen, respectivamente, como

$$\psi_{s,p}^{(I,II)}(t|\Omega) = \psi_{s,p}^{(I,II)}(\mathbf{r}|\Omega)\Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_s},$$
(22a)

$$\frac{\partial \psi_{s,p}^{(I,II)}(t|\Omega)}{\partial t} = \left. \frac{\partial \psi_{s,p}^{(I,II)}(t|\Omega)}{\partial \mathbf{X}} \right|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_s},\tag{22b}$$

$$\Upsilon_{s,p}^{(I,II)}(t|\Omega) = \left. \frac{\partial \psi_{s,p}^{((I,II))}(\mathbf{r}|\Omega)}{\partial Z} \right|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_s}.$$
(22c)

Con estas definiciones podemos utilizar las ecuaciones (7a)-(7c) para polarización s y escribir una ecuación de Helmholtz no homogénea para  $\psi_s^{(II)}$  en el medio (*II*),

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} + \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 \epsilon_{II}(2\omega)\right] \psi_s^{(II)}(\mathbf{r}|2\omega) = -4\pi \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 P_2^{NL}(\mathbf{r}|2\omega).$$
(23)

Por otro lado, la componente del campo  $\psi_s^{(I)}$  en el medio que rodea a la partícula (vacío), satisface una ecuación de Helmholtz homogénea. Las condiciones de frontera necesarias para completar la solución pueden conocerse a partir de las ecuaciones (11) y (13), obteniendo

$$\psi_s^{(I)}(t|2\omega) - \psi_s^{(II)}(t|2\omega) = 0,$$
(24a)

$$\Upsilon_s^{(I)}(t|2\omega) - \Upsilon_s^{(II)}(t|2\omega) = -4\pi \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 \phi(t) P_y^s(t|2\omega).$$
(24b)

Siguiendo el mismo procedimiento para la componente del campo con polarización p, podemos escribir

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} + \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 \epsilon_{II}(2\omega)\right] \psi_p^{(II)}(\mathbf{r}|2\omega) = 0.$$
(25)

Y las condiciones de frontera correspondientes son

$$\psi_p^{(I)}(t|2\omega) - \psi_p^{(II)}(t|2\omega) = 4\pi \frac{2i\omega}{c} P_x^s(t|2\omega),$$
(26a)

$$\Upsilon_p^{(I)}(t|2\omega) - \frac{1}{\epsilon_{II}(2\omega)}\Upsilon_p^{(II)}(t|2\omega) = -4\pi \frac{2i\omega}{c} \left[\frac{dP_z^s(t|2\omega)}{dt} + \frac{\phi(t)P_x^{NL}(t|2\omega)}{\epsilon_{II}(2\omega)}\right].$$
 (26b)

La ecuación (25) muestra que la contribución del volumen a la GSA es cero, ya que con la forma de la polarización NL dada en la ecuación (9)

$$\frac{\partial P_3^{NL}}{\partial x_1} = \frac{\partial P_1^{NL}}{\partial x_3}.$$
(27)

Por otro lado, las ecuaciones (23) y (24b) muestran contribuciones de la superficie diferentes de cero a la GSA. Las expresiones que aparecen en el lado derecho de (28a), (28b), (23) y (24b) son las fuentes del segundo armónico. Después de algo de álgebra y tomando en cuenta las ecuaciones (14) y (15), podemos reescribir estas ecuaciones de forma más compacta:

$$\psi_{s,p}^{(I)}(t|2\omega) - \psi_{s,p}^{(II)}(t|2\omega) = A_{s,p}(t|2\omega),$$
(28a)

$$\Upsilon_{s,p}^{(I)}(t|2\omega) - \frac{1}{\nu_{s,p}(2\omega)}\Upsilon_{s,p}^{(II)}(t|2\omega) = B_{s,p}(t|2\omega).$$
(28b)

donde $\nu_s(2\omega)=1,\,\nu_p(2\omega)=\epsilon(2\omega)$ y

$$A_s(t|2\omega) = 0, (29a)$$

$$B_s(t|2\omega) = -8\pi \frac{2i\omega}{c} \chi_{\parallel\parallel\perp} \psi_s^{(I)}(t|\omega) \frac{d\psi_p^{(I)}(t|\omega)}{dt},$$
(29b)

$$A_p(t|2\omega) = 8\pi \frac{ic}{\omega} \frac{\chi_{\parallel\parallel\perp}}{\phi^2(t)} \Upsilon_p^{(I)}(t|\omega) \frac{d\psi_p^{(I)}(t|\omega)}{dt},$$
(29c)

$$B_{p}(t|2\omega) = 8\pi \frac{ic}{\omega} \left\{ \chi_{\perp\perp\perp} \frac{d}{dt} \left[ \frac{1}{\phi(t)} \frac{d\psi_{p}^{(I)}(t|\omega)}{dt} \right]^{2} + \chi_{\perp\parallel\parallel} \frac{d}{dt} \left[ \frac{\Upsilon_{p}^{(I)}(t|\omega)}{\phi(t)} \right]^{2} \right\} + 8\pi \frac{i\omega}{c} \left\{ \chi_{b} \frac{d}{dt} \left[ \psi_{p}^{(I)}(t|\omega) \right]^{2} - \eta_{\perp\parallel\parallel} \frac{d}{dt} \left[ \psi_{s}^{(I)}(t|\omega) \right]^{2} \right\},$$
(29d)

donde

$$\chi_{\perp\perp\perp} = \chi_{zzz}^s + \frac{\alpha/2 + \gamma}{\epsilon(2\omega)\epsilon^2(\omega)},\tag{30a}$$

$$\chi_{\perp\parallel\parallel} = \chi_{ztt}^s + \frac{\alpha/2 + \gamma}{\epsilon(2\omega)},\tag{30b}$$

$$\chi_{\parallel\parallel\perp} = \chi^s_{ttz},\tag{30c}$$

$$\chi_b = \frac{\alpha/2}{\epsilon(2\omega)\epsilon(\omega)},\tag{30d}$$

$$\eta_{\perp\parallel\parallel} = \chi^s_{ztt} + \frac{\gamma}{\epsilon(2\omega)}.$$
(30e)

Es interesante notar que las fuentes para el segundo armónico siempre dependen de ciertas combinaciones de términos de la respuesta de la superficie y del volumen del medio.

Las ecuaciones anteriores son muy generales, en el sentido de que no hemos asumido ningún modelo para calcular las susceptibilidades de la superficie o las constantes  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . A partir de aquí utilizamos el modelo del gas de electrones libres (GEL) para calcular las susceptibilidades y dar expresiones explícitas en términos de la permitividad de la nanopartícula evaluada a la frecuencia fundamental y al segundo armónico. La constante dieléctrica o permitividad dentro del modelo del GEL tiene la forma

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} = 1 + 4\pi n(z)\chi(\omega). \tag{31}$$

Aquí  $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n(z)}{m}}$  es la frecuencia de plasma, n(z) es la densidad de electrones (número de electrones por unidad de volumen), e es la carga, m la masa del electrón y  $\chi(\omega)$  es la polarizabilidad lineal. Dentro de este modelo, las constantes dependientes de la frecuencia  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son (Bloembergen *et al.*, 1968)

$$\alpha = 0, \tag{32a}$$

$$\beta = \frac{e}{8\pi m\omega^2},\tag{32b}$$

$$\gamma = \frac{e^3 n(z)}{8\pi m^2 \omega^4}.$$
(32c)

La dependencia espacial de  $n \operatorname{con} z$  se debe a que al cruzar la frontera de la nanopartícula

hacia el vacío, esta densidad de electrones cae a cero, lo que podemos escribir como

$$n(z) = n^b \theta(-z) = \begin{cases} n^b \le 0\\ 0 \ge 0 \end{cases}$$
(33)

La función  $\theta(-z)$  es la función escalón o función de Heaviside y  $n^b$  es la densidad de número de electrones libres. En términos de la permitividad  $\epsilon(\omega)$ , podemos escribir la ecuación (32c) como  $\gamma = \beta \left[1 - \epsilon(\omega)\right]/4$ .

Con esta información, podemos calcular las susceptibilidades superficiales no lineales. Empezamos por escribir las componentes de la polarización no lineal como:

$$P_x^{NL}(x,z|2\omega) = \alpha \left( E_x \frac{\partial E_x}{\partial x} + E_z \frac{\partial E_x}{\partial z} \right) + \beta E_x \left( \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) + \gamma \left( \frac{\partial E_x^2}{\partial x} + \frac{\partial E_z^2}{\partial x} \right), \quad (34)$$

$$P_z^{NL}(x,z|2\omega) = \alpha \left( E_x \frac{\partial E_z}{\partial x} + E_z \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) + \beta E_z \left( \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) + \gamma \left( \frac{\partial E_x^2}{\partial z} + \frac{\partial E_z^2}{\partial z} \right) .$$
(35)

Recordando que sólo los términos singulares contribuyen a las integrales (14) y (15), y que la componente normal del campo eléctrico es discontinua al cruzar la superficie, podemos escribir los términos de  $\mathbf{P}^{\mathbf{NL}}$  que contribuirán a la polarización superficial de la siguiente forma:

$$P_x^{NL}(x, z|2\omega) \approx \beta E_x(x, z|\omega) \frac{\partial E_z(x, z|\omega)}{\partial z},$$
(36)

$$P_z^{NL}(x, z|2\omega) \approx \gamma \frac{\partial E_z^2(x, z|\omega)}{\partial z} + \beta E_z(x, z|\omega) \frac{\partial E_z(x, z|\omega)}{\partial z}.$$
(37)

Para evitar la necesidad de especificar el medio en que estamos evaluando, hemos expresado las ecuaciones anteriores en términos de  $D_z$  y  $E_x$ , que son continuos a través de la interfaz. Para el cálculo de las susceptibilidades de superficie debemos evaluar las integrales (14) y (15) utilizando las ecuaciones (36) y (37). Para esto, escribimos primero a la permitividad de la siguiente manera:

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi n(z)\chi(\omega) = 1 + F(\omega)\theta(-z), \qquad (38)$$

donde

$$F(\omega) = -\frac{4\pi e^2 n^b}{m\omega^2}.$$
(39)

Haciendo el cambio de variable  $y = \theta(-z)$  y sustituyendo (36) en (14), encontramos que

$$P_x^s = -\beta E_x D_z \int_1^0 \frac{F(\omega) dy}{\left[1 + F(\omega)y\right]^2}.$$
(40)

Integrando esta expresión y comparando con (14) obtenemos

$$\chi^s_{ttz} = \beta \left[ \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega)} \right]. \tag{41}$$

Seguimos un procedimiento análogo para  $\chi^s_{zzz}$ . Utilizando (15) y (37) encontramos que debemos evaluar la siguiente integral

$$\chi^s_{zzz} = -2\beta F(\omega) \int_{\epsilon(\omega)}^1 \frac{3-y}{y^3(3+y)} dy, \qquad (42)$$

donde se ha hecho el cambio de variable  $y = \epsilon(\omega)$  y se ha usado la relación  $\gamma = \beta [1 - \epsilon(\omega)]/4$ . También se ha utilizado el hecho de que en el modelo del GEL  $\epsilon(\omega) = 4\epsilon(2\omega) - 3$ . Podemos separar esta integral en fracciones parciales e integrar término por término para obtener

$$\chi_{zzz}^{s} = -\frac{2}{3}\beta \left\{ \frac{\left[\epsilon(\omega) - 1\right]\left[\epsilon(\omega) - 3\right]}{2\epsilon^{2}(\omega)} - \frac{2}{3}\ln\left[\frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon(2\omega)}\right] \right\}.$$
(43)

Con estos resultados podemos resolver el problema numéricamente. La metodología para hacerlo se presenta en el siguiente capítulo.

Por último, es importante señalar que a pesar de que la superficie o interface entre dos medios puede tener una estructura muy complicada, la respuesta electromagnética estudiada aquí resulta ser independiente de la forma en que ocurra la transición de un medio a otro, ya que las integrales a evaluar siempre involucran el perfil de densidad de electrones n(z)de tal manera que puede realizarse un cambio de variable  $z \to n(z)$  para obtener funciones racionales de n(z) y  $\omega$  en donde  $\frac{dn(z)}{dz}$  siempre se cancela, obteniendo una integral sobre dn(z), algo que fue señalado originalmente por Mendoza y Mochán (1996) y cuyo modelo es analizado en la siguiente sección.

#### 2.2.2. Modelo de entidades polarizables

Ahora se presenta el segundo formalismo para la generación de segundo armónico, descrito originalmente por Mendoza y Mochán (1996). En este modelo, partimos de la ecuación de movimiento para una entidad polarizable y obtenemos una respuesta similar a la del modelo de Lorentz para electrones ligados al átomo. A diferencia de la metodología descrita anteriormente, en donde el problema de la GSA es resuelto para un gas de electrones libres, es decir, un metal, este modelo describe la respuesta no lineal de segundo orden para dieléctricos. Con él podemos obtener expresiones analíticas para la polarización no lineal, las constantes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , y las susceptibilidades de la superficie. Empezamos por escribir la ecuación de movimiento de un electrón ligado a un núcleo por una fuerza armónica con frecuencia de resonancia  $\omega_0$ y en presencia de un campo electromagnético que varía temporalmente:

$$m\frac{d^2\mathbf{x}}{dt} = -e\mathbf{E} - m\omega_0^2\mathbf{x} - \frac{m}{\tau}\frac{d\mathbf{x}}{dt} - \frac{e}{c}\frac{d\mathbf{x}}{dt} \times \mathbf{B}.$$
(44)

En esta notación,  $\mathbf{x}$  es el vector de posición del desplazamiento del electrón alrededor de su posición de equilibrio  $\mathbf{r}_0$  y  $\tau$  es un tiempo de relajación relacionado con colisiones entre los electrones y otros efectos que se oponen al movimiento del electrón. Los otros coeficientes y variables tienen el mismo significado que en la sección anterior. Esta ecuación corresponde a la de un oscilador armónico que es perturbado por un campo electromagnético y al que se le ha añadido un término que puede pensarse como una fuerza viscosa ( $\propto 1/\tau$ ) que se opone al movimiento del electrón. Aunque desde una perspectiva rigurosa este término puede ser causado por varios efectos difíciles de cuantificar, es muy útil para describir el comportamiento de este sistema en un tratamiento fenomenológico del problema. Esta ecuación de movimiento es utilizada comúnmente para modelar sistemas lineales y resulta ver que con ella también podemos encontrar un comportamiento no lineal en el movimiento del electrón y la radiación. Para mostrar esto empezamos por notar que el campo se evalúa en la posición alrededor del punto de equilibrio  $\mathbf{r}_0$ , es decir en  $\mathbf{r}_0 + \mathbf{x}$ . Suponiendo que la variación de la posición del electrón con respecto a su punto de equilibrio es pequeña, podemos hacer una expansión en serie de Taylor para el campo electromagnético

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_0 + \mathbf{x}, t) \approx \mathbf{E}(\mathbf{r}_0, t) + \mathbf{r} \cdot \nabla \mathbf{E}(\mathbf{r}_0, t) ...,$$
(45a)

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}_0 + \mathbf{x}, t) \approx \mathbf{B}(\mathbf{r}_0, t) + \mathbf{r} \cdot \nabla \mathbf{B}(\mathbf{r}_0, t)....$$
(45b)

Términos de orden mayor en la expansión no dan contribuciones a la GSA, por lo que para nuestro propósito es suficiente tomar solo estos términos en la expansión. Suponemos ahora que el campo es monocromático y varía temporalmente como  $e^{-i\omega t}$ . Escribiendo entonces que  $\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = \Re \{ \mathbf{E}(\mathbf{r})e^{-i\omega t} \} \ \mathbf{y} \ \mathbf{B}(\mathbf{r},t) = -c \int dt' [\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r},t')], \ donde \ \Re \{f\} \ denota \ la \ parte \ real$ de f, la ecuación de movimiento puede escribirse como:

$$m\frac{d^{2}\mathbf{x}}{dt} = -e\mathbf{E}(\mathbf{r}_{0},t) - m\omega_{0}^{2}\mathbf{x} - \frac{m}{\tau}\frac{d\mathbf{x}}{dt} - e\mathbf{x}\cdot\nabla\mathbf{E}(\mathbf{r}_{0},t) + e\left(\frac{d\mathbf{x}}{dt}\right) \times \int dt' \left[\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r},t')\right] \dots (46)$$

Esta ecuación es muy parecida a la de un oscilador armónico forzado, aunque los coeficientes del vector de posición  $\mathbf{x}$  no son constantes y dependen de gradientes de campo. Buscamos entonces una solución a este problema con técnicas perturbativas, proponiendo un expansión para  $\mathbf{x}$  de la forma:

$$\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}^{(1)}(t) + \mathbf{x}^{(2)}(t) + \dots,$$
(47)

donde las soluciones de orden k son  $\mathbf{x}^{(\mathbf{k})}(t) = \Re \{\mathbf{x}_{\mathbf{k}\boldsymbol{\omega}}e^{-ik\boldsymbol{\omega}t}\}$  y la solución que oscila a la frecuencia fundamental es  $\mathbf{x}^{(1)}(t) = \Re \{\mathbf{x}_{\boldsymbol{\omega}}e^{-i\boldsymbol{\omega}t}\}$ . Esta manera de proceder está fundamentada en el hecho de que los campos ópticos son normalmente mucho menores que los campos atómicos que mantienen al electrón cerca de su posición de equilibrio. Introduciendo  $\mathbf{x}^{(1)}(t)$ en la ecuación de movimiento (46) obtenemos que

$$\mathbf{x}_{\boldsymbol{\omega}} = \frac{(e/m) \, \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}}{\omega_0^2 - \omega^2 - \omega/\tau},\tag{48}$$

donde  $\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}$  es la componente de Fourier de  $\mathbf{E}$  a frecuencia  $\boldsymbol{\omega}$ . Con esta información podemos calcular el momento dipolar  $\mathbf{p}_{\boldsymbol{\omega}} = -e\mathbf{x}_{\boldsymbol{\omega}} = \chi(\boldsymbol{\omega})\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}$  e identificar la polarizabilidad lineal  $\chi(\boldsymbol{\omega})$  como

$$\chi(\omega) = \frac{e^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - \omega/\tau}.$$
(49)

Con la misma metodología introducimos ahora  $\mathbf{x}^{(1)}(t) + \mathbf{x}^{(2)}(t)$  en la ecuación de movi-

miento (46), resolviendo para obtener  $\mathbf{x}_{2\omega}$  en términos de la polarizabilidad lineal  $\chi(\omega)$  y la componente del campo  $\mathbf{E}_{\omega}$  encontramos que

$$\mathbf{x}_{2\omega} = \frac{\chi(\omega)\chi(2\omega)}{2e^2} \left[\nabla(\mathbf{E}_{\omega} \cdot \mathbf{E}_{\omega}) - 4\mathbf{E}_{\omega} \times \nabla \times \mathbf{E}_{\omega}\right].$$
 (50)

Identificamos el momento dipolar a  $2\omega$  como

$$\mathbf{p_{2\omega}} = \frac{\chi(\omega)\chi(2\omega)}{2e} \left[\nabla(\mathbf{E}_{\omega} \cdot \mathbf{E}_{\omega}) - 4\mathbf{E}_{\omega} \times \nabla \times \mathbf{E}_{\omega}\right].$$
(51)

Existe otro momento de segundo orden que contribuye al campo generado al doble de la frecuencia, este es llamado momento cuadrupolar y está definido como  $Q_{2\omega} = -e\mathbf{x}_{2\omega}\mathbf{x}_{2\omega}$ . En términos de la polarizabilidad lineal podemos escribirlo como:

$$Q_{2\omega} = -\frac{\chi^2(\omega)}{e} \mathbf{E}_{\omega} \mathbf{E}_{\omega}.$$
 (52)

Es necesario aclarar que para campos con amplitudes o variaciones espaciales extremadamente grandes, las expansiones (45a), (45b) y (47) pierden significado y dejan de ser válidas para modelar la respuesta del sistema. Las expresiones anteriores representan la respuesta microscópica del electrón, pero la polarización no lineal que estamos buscando es la respuesta macroscópica del medio, por lo que la expresamos en términos de las expresiones microscópicas como (Jackson, 1975)

$$\mathbf{P^{NL}} = n(z)\mathbf{p_{2\omega}} - \frac{1}{2}\nabla \cdot n(z)Q_{2\omega}.$$
(53)

Aquí n(z) es la densidad de entidades polarizables del medio y vale la pena aclarar que no posee el mismo significado físico que el formalismo presentado en la sección anterior, en el que representa la densidad de número de los electrones libres.

En la expresión (53) asumimos que todos los electrones se comportan de la misma forma, incluso cerca de la superficie, donde en realidad existen cambios en la configuración electrónica del medio. Por esto, al calcular de esta manera la respuesta no lineal, estamos tomando en cuenta solamente la contribución no lineal que viene de las variaciones espaciales del campo (Mendoza y Mochán, 1996). Introduciendo  $\mathbf{p}_{2\omega}$  y  $Q_{2\omega}$  en  $\mathbf{P}^{\mathbf{NL}}$  llegamos a la siguiente expresión

$$\mathbf{P^{NL}} = -\frac{n(z)\chi(\omega)\chi(2\omega)}{2e} \left[\nabla(\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} \cdot \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}) - 4\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} \times \nabla \times \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}\right] + \frac{\chi^2(\omega)}{e} \nabla \cdot \left[n(z)\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}\right], \quad (54)$$

y utilizando la relación  $\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} \times \nabla \times \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} = \frac{1}{2} \nabla (\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} \cdot \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}) - (\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} \cdot \nabla) \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}$  podemos escribir

$$\mathbf{P^{NL}} = \frac{n(z)\chi(\omega)\chi(2\omega)}{2e} \left[\nabla(\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} \cdot \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}) - 4(\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} \cdot \nabla)\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}\right] + \frac{\chi^2(\omega)}{e}\nabla \cdot \left[n(z)\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}\right].$$
 (55)

Definiendo  $\mathbf{E}' = n(z)\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}$  y separando el término  $\nabla \cdot [\mathbf{E}'\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}]$  como  $\nabla \cdot [\mathbf{E}'\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}] = (\nabla \cdot \mathbf{E}')\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} + (\mathbf{E}' \cdot \nabla)\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}$ , encontramos que

$$\mathbf{P^{NL}} = \frac{n(z)\chi(\omega)\chi(2\omega)}{2e} \left[\nabla(\mathbf{E}_{\omega} \cdot \mathbf{E}_{\omega}) - 4(\mathbf{E}_{\omega} \cdot \nabla)\mathbf{E}_{\omega}\right] + \frac{\chi^2(\omega)}{e} \left[(\nabla \cdot \mathbf{E}') \mathbf{E}_{\omega} + (\mathbf{E}' \cdot \nabla) \mathbf{E}_{\omega}\right].$$
(56)

Para expresar a  $\mathbf{P}^{\mathbf{NL}}$  en términos del campo a la frecuencia fundamental  $\mathbf{E}_{\omega}$ , podemos relacionar la divergencia del campo a  $\omega$ ,  $\nabla \cdot \mathbf{E}_{\omega} = 4\pi\rho$ , con la divergencia de la polarización lineal  $\nabla \cdot \mathbf{P}_{\omega} = -\rho$ , lo que implica que  $\nabla \cdot \mathbf{E}_{\omega} = -4\pi\nabla \cdot \mathbf{P}_{\omega}$ . Además, la polarización lineal está dada por  $\mathbf{P}_{\omega} = n(z)\chi(\omega)\mathbf{E}_{\omega}$ , por lo que  $\nabla \cdot [n(z)\mathbf{E}_{\omega}] = -\frac{1}{4\pi\chi(\omega)}\nabla \cdot \mathbf{E}_{\omega}$ . Con esto encontramos que la polarización no lineal puede ser escrita en términos de  $\mathbf{E}_{\omega}$  como

$$\mathbf{P^{NL}} = \frac{n(z)\chi(\omega)\chi(2\omega)}{2e} \left[\nabla(\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} \cdot \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}) - 4(\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} \cdot \nabla)\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}\right] \\ + \frac{n(z)\chi^{2}(\omega)}{e} \left(\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} \cdot \nabla\right)\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} - \frac{\chi(\omega)}{8\pi e} \left(\nabla \cdot \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}\right)\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}.$$
(57a)

Finalmente, agrupamos términos en función de los diferentes productos entre el campo y sus derivadas para escribir

$$\mathbf{P}^{\mathbf{NL}} = \frac{n(z)\chi(\omega)}{2e} \left[\chi(\omega) - 4\chi(2\omega)\right] \left(\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} \cdot \nabla\right) \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} - \frac{\chi(\omega)}{8\pi e} \left(\nabla \cdot \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}\right) \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} + \frac{n(z)\chi(\omega)\chi(2\omega)}{2e} \nabla \left(\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} \cdot \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}\right).$$
(58a)

Comparando con la expresión para  $\mathbf{P}^{\mathbf{NL}}$  en la ecuación (9), podemos identificar las constantes

 $\alpha, \beta \neq \gamma$ . Se encuentra que

$$\alpha = \frac{1}{2e} n(z) \chi(\omega) \left[ \chi(\omega) - 4\chi(2\omega) \right], \tag{59a}$$

$$\beta = -\frac{1}{2e} \frac{\chi(\omega)}{4\pi},\tag{59b}$$

$$\gamma = \frac{1}{2e} n(z) \chi(\omega) \chi(2\omega).$$
(59c)

Con esto podemos escribir  $\mathbf{P}^{\mathbf{NL}}$  de la misma forma que en la sección anterior:

$$\mathbf{P}^{NL} = \alpha (\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} \cdot \nabla) \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} + \beta \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} (\nabla \cdot \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}) + \gamma \nabla (\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} \cdot \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}).$$
(60)

Para calcular las susceptibilidades superficiales  $\chi^s_{ijk}$  necesitamos conocer la expresión para la permitividad  $\epsilon(\omega)$ . La polarizabilidad lineal  $\chi(\omega)$  en este modelo está dada por la ecuación (49) y la permitividad se puede escribir como

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi n(z)\chi(\omega). \tag{61}$$

La polarización no lineal tiene la misma forma que la dada por Bloembergen *et al.* (1968), por lo que sus componentes están dadas por las ecuaciones (34) y (35). Considerando los términos singulares en  $\mathbf{P}^{\mathbf{NL}}$  obtenemos que

$$P_x^{NL}(x, z|2\omega) \approx \beta E_x(x, z|\omega) \frac{\partial E_z(x, z|\omega)}{\partial z},$$
(62)

y que

$$P_z^{NL}(x, z|2\omega) \approx \gamma \frac{\partial E_z^2(x, z|\omega)}{\partial z} + (\alpha + \beta) E_z(x, z|\omega) \frac{\partial E_z(x, z|\omega)}{\partial z}.$$
 (63)

Vemos que  $P_x^{NL}$  en (62) es idéntica a (36). Además, la permitividad  $\epsilon(\omega)$  tiene la misma forma que en la sección anterior,  $\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi(\omega)n(z)$ . Esto significa que la expresión para la susceptibilidad  $\chi_{ttz}^s$  en el modelo de entidades polarizables es idéntica a la del gas de electrones libres, si ésta es escrita en términos de  $\epsilon(\omega)$  (o  $\chi(\omega)$ ).

Por otro lado,  $P_z^{NL}$  en (63) no es igual a (37), ya que  $\alpha = 0$  en el GEL. Además, al escribir las ecuaciones (42) y (43), se utilizó el hecho de que en el modelo del GEL  $\epsilon(2\omega) = \frac{1}{4} [\epsilon(\omega) + 3]$ 

y ésto no se cumple en el modelo de entidades polarizables. Por estas razones, en este modelo  $\chi^s_{zzz}$  tiene una expresión diferente a (43). Sin embargo, se puede recuperar la expresión para  $\chi^s_{zzz}$  en (43) a partir del modelo de las entidades polarizables. Sustituyendo la ecuación (63) en (15) y expresando las constantes  $\alpha$  y  $\gamma$  en términos de  $\beta$ ,  $\epsilon(\omega)$  y  $\epsilon(2\omega)$ , obtenemos que

$$\chi^s_{zzz} = \beta F(\omega) \int_{n^b}^0 \frac{\epsilon(\omega, z) - 2\epsilon(2\omega, z)}{\epsilon^3(\omega, z)\,\epsilon(2\omega, z)} dn,\tag{64}$$

donde  $F(\omega) = 4\pi\chi(\omega)$ ,  $n^b$  es la densidad de entidades polarizables en el medio y hemos cambiado la variable de integración de manera que  $z \rightarrow n(z)$ . Sustituyendo  $\epsilon(2\omega, z) = \frac{1}{4} [\epsilon(\omega, z) + 3]$  en (64), podemos hacer un cambio de variable  $y = \epsilon(\omega, z)$  para obtener, después de un poco de álgebra, la ecuación (42).

En resumen, las susceptibilidades superficiales de segundo orden  $\chi_{ijk}^s$  en el modelo de entidades polarizables están dadas por (41) y (64). Además, éstas expresiones también son válidas en el modelo del GEL, ya que la integral (64) se reduce a (42) utilizando el hecho de que  $\epsilon(2\omega) = \frac{1}{4} [\epsilon(\omega) + 3].$ 

#### 2.3. Comparación entre modelos

Hemos llegado a una expresión para  $\mathbf{P}^{\mathbf{NL}}$  similar a la calculada por Bloembergen *et al.* (1968) utilizando un modelo totalmente diferente. Al calcular las susceptibilidades de la superficie (41) y (64), utilizamos expresiones para las constantes  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  en términos de la permitividad y la susceptibilidad a  $\omega$  y  $2\omega$ .

A continuación comparamos las constantes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  en cada modelo para demostrar que son idénticas si son escritas en términos de la permitividad  $\epsilon(\omega)$  o la susceptibilidad  $\chi(\omega)$ . Empezamos por escribir las constantes  $\alpha^G$ ,  $\beta^G$ ,  $\gamma^G$  y  $\epsilon^G(\omega)$  en el modelo del gas de electrones libres (32a-32c):

$$\alpha^G = 0, \tag{65a}$$

$$\beta^G = \frac{e}{8\pi m\omega^2},\tag{65b}$$

$$\gamma^G = \frac{e^3 n^G(z)}{8\pi m^2 \omega^4},\tag{65c}$$

$$\epsilon^{G}(\omega) = 1 + 4\pi n^{G}(z)\chi^{G}(\omega), \ \chi^{G}(\omega) = -\frac{e^{2}}{m\omega^{2}}.$$
(65d)
Estos parámetros de  $\mathbf{P}^{\mathbf{NL}}$  también pueden escribirse en términos de las susceptibilidades lineales a  $\omega$  y  $2\omega$ , encontrando que

$$\beta^G = -\frac{1}{2e} \frac{\chi^G(\omega)}{4\pi},\tag{66a}$$

$$\gamma^G = \frac{\beta^G}{4} \left[ 1 - \epsilon^G(\omega) \right] = \frac{1}{2e} n^G(z) \chi^G(\omega) \chi^G(2\omega), \tag{66b}$$

en donde para escribir el lado derecho de (66b) se ha utilizado la relación  $\chi^G(\omega) = 4\chi^G(2\omega)$ .

Esto muestra que las constantes  $\beta^G$  y  $\gamma^G$ , escritas en términos de  $\epsilon^G(\omega)$ , son equivalentes a las obtenidas para el modelo de entidades polarizables (ecuaciones (59)). La constante  $\alpha^G$  también es equivalente, pues si utilizamos la relación  $\chi^G(\omega) = 4\chi^G(2\omega)$  en la ecuación (59a), encontramos que  $\alpha^G = 0$ . En el modelo de entidades polarizables, por otro lado, la susceptibilidad lineal es  $\chi^L(\omega) = \frac{e^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma}$ , de manera que  $\chi^L(\omega) \neq 4\chi^L(2\omega)$  y  $\alpha \neq 0$ . En términos de la permitividad a  $\omega$  y  $2\omega$ , encontramos que la constante  $\alpha^L$  se puede escribir como

$$\alpha^{L} = \frac{1}{2e} n^{L}(z) \chi^{L}(\omega) \left[ \chi^{L}(\omega) - 4\chi^{L}(2\omega) \right] = \beta^{L} \left[ 4\epsilon^{L}(2\omega) - \epsilon^{L}(\omega) - 3 \right].$$
(67)

Aunque los modelos físicos del GEL y de las entidades polarizables son muy distintos, la similitud de los resultados no es tan extraña si uno piensa que la susceptibilidad en el modelo del GEL  $\chi^G(\omega) = -e^2/m\omega^2$  se puede recuperar de la susceptibilidad del modelo de las entidades polarizables  $\chi^L(\omega) = \frac{e^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma}$ , en el límite en que  $\omega_0, \Gamma \ll \omega$ .

A partir de las expresiones para las susceptibilidades no lineales de la superficie dadas en (41) y (64) para el modelo de entidades polarizables, se pueden obtener las expresiones del modelo del gas de electrones o el modelo de Drude. Si  $\omega_0, \Gamma \ll \omega$ , obtenemos las expresiones correspondientes al modelo del GEL. Por otro lado, si solo  $\omega_0 \ll \omega$ , entonces obtenemos las expresiones correspondientes al modelo de Drude.

Estas relaciones permiten calcular la polarización no lineal  $\mathbf{P}^{\mathbf{NL}}$  en términos de una sola constante dependiente de la frecuencia y la permitividad a  $\omega$  y  $2\omega$ .

Esto nos lleva a preguntarnos si podríamos incluir distintos tipos de respuesta dentro de una misma polarización no lineal. Esto es, escribir una  $\epsilon(\omega)$  que, por ejemplo, incluya

el modelo del GEL y el modelo de electrones ligados para dieléctricos. Con el propósito de expresar la respuesta no lineal en función de sus propiedades lineales, exploramos esta idea con un ejemplo, en donde utilizamos el desarrollo de Mendoza y Mochán (1996) para obtener una expresión para  $\mathbf{P}^{\mathbf{NL}}$ .

#### 2.4. Electrones libres y osciladores

Partiendo del momento dipolar y cuadrupolar para el oscilador/electrón libre, calculamos la polarización  $\mathbf{P}^{\mathbf{NL}}$ . El momento dipolar a  $2\omega \mathbf{p}_{2\omega}^{\mathbf{L}}$  de una entidad polarizable con susceptibilidad lineal  $\chi^{L}(\omega)$ , está dado por

$$\mathbf{p}_{2\omega}^{\mathbf{L}} = \frac{\chi^{L}(\omega)\chi^{L}(2\omega)}{2e} \left[\nabla(\mathbf{E}_{\omega}\cdot\mathbf{E}_{\omega}) - 4\mathbf{E}_{\omega}\times\nabla\times\mathbf{E}_{\omega}\right],\tag{68}$$

por otro lado, el momento dipolar a  $2\omega \mathbf{p}_{2\omega}^{\mathbf{G}}$  para un electrón libre con susceptibilidad lineal  $\chi^{G}(\omega)$  es

$$\mathbf{p_{2\omega}^G} = \frac{\chi^G(\omega)\chi^G(2\omega)}{2e} \left[\nabla(\mathbf{E}_{\omega}\cdot\mathbf{E}_{\omega}) - 4\mathbf{E}_{\omega}\times\nabla\times\mathbf{E}_{\omega}\right].$$
(69)

Para los momento cuadrupolares tenemos (ecuación (52))

$$Q_{2\omega}^{L} = -\frac{1}{e} \left[ \chi^{L}(\omega) \right]^{2} \mathbf{E}_{\omega} \mathbf{E}_{\omega}, \qquad (70a)$$

$$Q_{2\omega}^{G} = -\frac{1}{e} \left[ \chi^{G}(\omega) \right]^{2} \mathbf{E}_{\omega} \mathbf{E}_{\omega}.$$
(70b)

Incluyendo todos los términos, podemos escribir una ecuación para  ${\bf P^{NL}}$ similar a (53). Esto es

$$\mathbf{P^{NL}} = \left[ n^L(z) \mathbf{p_{2\omega}}^{\mathbf{L}} - \frac{1}{2} \nabla \cdot n^L(z) Q_{2\omega}^L \right] + \left[ n^G(z) \mathbf{p_{2\omega}}^{\mathbf{G}} - \frac{1}{2} \nabla \cdot n^G(z) Q_{2\omega}^G \right].$$
(71)

Al escribir  $\mathbf{P}^{\mathbf{NL}}$  de esta forma permitimos que para cada momento dipolar y cuadrupolar exista una densidad de número de entidades polarizables (o electrones libres) diferente. Además, en esta forma de  $\mathbf{P}^{\mathbf{NL}}$  está implícito que el momento dipolar (o cuadrupolar) de una entidad polarizable no depende de aquél inducido por un electrón libre, y viceversa. Después de un poco de álgebra, podemos escribir

$$\mathbf{P^{NL}} = \frac{1}{2e} \left\{ \left[ \chi^L(\omega) \right]^2 \nabla \cdot (\mathbf{E}^{\mathbf{L}} \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}) + \left[ \chi^G(\omega) \right]^2 \nabla \cdot (\mathbf{E}^{\mathbf{G}} \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}) \right\}$$

$$\frac{1}{2e} \left[ n^L(z) \chi^L(\omega) \chi^L(2\omega) + n^G(z) \chi^G(\omega) \chi^G(2\omega) \right] \left[ \nabla (\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} \cdot \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}) - 4\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} \times \nabla \times \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} \right],$$
(72)

donde se ha definido  $\mathbf{E}^{\mathbf{M}} = n^{M}(z)\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}$  con M = L, G. Utilizando la relación  $\nabla \cdot (\mathbf{E}^{\mathbf{M}}\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}) = [(\nabla \cdot \mathbf{E}^{\mathbf{M}})\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} + (\mathbf{E}^{\mathbf{M}} \cdot \nabla)\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}]$  encontramos que

$$\mathbf{P}^{\mathbf{NL}} = \frac{1}{2e} \left[ \chi^{L}(\omega) \right]^{2} \left[ (\nabla \cdot \mathbf{E}^{\mathbf{L}}) \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} + (\mathbf{E}^{\mathbf{L}} \cdot \nabla) \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} \right] + \frac{1}{2e} \left[ \chi^{G}(\omega) \right]^{2} \left[ (\nabla \cdot \mathbf{E}^{\mathbf{G}}) \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} + (\mathbf{E}^{\mathbf{G}} \cdot \nabla) \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} \right] - \frac{1}{2e} \left[ n^{L}(z) \chi^{L}(\omega) \chi^{L}(2\omega) + n^{G}(z) \chi^{G}(\omega) \chi^{G}(2\omega) \right] \left[ \nabla (\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} \cdot \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}) - 4\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} \times \nabla \times \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} \right].$$
(73)

En la sección anterior, utilizando las ecuaciones de Maxwell fue posible escribir un término del tipo  $\nabla \cdot \mathbf{E}^{\mathbf{M}}$ , en términos de  $\nabla \cdot \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}$ . En este caso obtenemos una suma de este tipo de términos. Si utilizamos los argumentos de la sección anterior,  $\nabla \cdot \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} = 4\pi\rho \text{ y } \nabla \cdot \mathbf{P}_{\boldsymbol{\omega}} = -\rho$ , podemos escribir

$$\nabla \cdot \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}} = -4\pi \nabla \cdot \mathbf{P}_{\boldsymbol{\omega}},\tag{74}$$

donde la polarización lineal  $\mathbf{P}_{\boldsymbol{\omega}}$  es

$$\mathbf{P}_{\boldsymbol{\omega}} = \left[ n^L(z)\chi^L(\omega) + n^G(z)\chi^G(\omega) \right] \mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}.$$
(75)

Notamos que si solo tomamos en cuenta una de las 2 respuestas,  $\chi^{L}(\omega)$  o  $\chi^{G}(\omega)$ , es posible escribir  $\nabla \cdot \mathbf{E}^{\mathbf{M}}$  en términos de  $\mathbf{E}_{\omega}$ . Por otro lado, cuando tenemos la suma de estos dos términos no es posible factorizar  $\chi(\omega)$  para escribir el resultado en términos de  $\mathbf{E}_{\omega}$ . El hecho de considerar varias susceptibilidades lineales impide que se cumplan relaciones entre el campo  $\mathbf{E}_{\omega}$  y la polarización  $\mathbf{P}_{\omega}$ , las cuales se utilizan para eliminar esta dependencia con el modelo. Estas relaciones se satisfacen solo cuando consideramos una susceptibilidad lineal. Sustituyendo  $\nabla \cdot \mathbf{E}^{\mathbf{M}} = n^{M}(z)(\nabla \cdot \mathbf{E}^{\mathbf{M}}) + (\mathbf{E}^{\mathbf{M}} \cdot \nabla)n^{M}(z)$  en  $\mathbf{P}^{\mathbf{NL}}$  y después de un poco de álgebra obtenemos

$$\mathbf{P}^{NL} = \alpha(\mathbf{E} \cdot \nabla)\mathbf{E} + \beta \mathbf{E}(\nabla \cdot \mathbf{E}) + \gamma \nabla(\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}) + (\mathbf{E} \cdot \nabla)\beta,$$
(76)

donde

$$\alpha = \beta - 4\gamma, \tag{77a}$$

$$\beta = -\frac{1}{2e} \left\{ n^L(z) \left[ \chi^L(\omega) \right]^2 + n^G(z) \left[ \chi^G(\omega) \right]^2 \right\},\tag{77b}$$

$$\gamma = \frac{1}{2e} \left[ n^L(z) \chi^L(\omega) \chi^L(2\omega) + n^G(z) \chi^G(\omega) \chi^G(2\omega) \right].$$
(77c)

El último término del lado derecho de (76) no aparece en las formas anteriores de  $\mathbf{P}^{\mathbf{NL}}$ , esto se debe a que ya no es posible relacionar de la misma forma el término  $\nabla \cdot n(z)\mathbf{E}$  que aparece en las ecuaciones (53-56).

En el bulto del material, éste término es cero, pero en la superficie debe ser tomado en cuenta, debido al rápido cambio de las propiedades del medio en la superficie. Es interesante notar la similitud entre esta forma de  $\mathbf{P}^{\mathbf{NL}}$  y la obtenida por Guyot-Sionnest y Shen (1988), en donde aparece un término similar al discutido anteriormente. Sin embargo, las constantes  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  en esta forma no son apropiadas para realizar cálculos, ya que no es posible escribirlas en términos de la permitividad  $\epsilon(\omega)$ . Además, el hecho de que los parámetros necesarios para calcular estas constantes dependan del modelo utilizado para la permitividad, sugiere que esta manera de proceder no es apropiada para resolver el problema de la GSA. Esto se debe a que estos parámetros no son únicos, en el sentido de que diferentes combinaciones de ellos pueden resultar en el mismo valor de permitividad  $\epsilon(\omega)$ , mientras que cambiarían el valor de las constantes  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ .

Este capítulo describe la metodología utilizada para realizar los cálculos numéricos presentados en el capítulo 4. Se presenta brevemente pero de manera general el problema de esparcimiento por partículas y se introducen los parámetros más importantes para establecer las propiedades de las partículas. Abordamos el problema de esparcimiento por partículas como una búsqueda de soluciones a las ecuaciones de Maxwell (1a)-(1d), que para el caso de invariancia en una dirección, producen los conjuntos independientes de ecuaciones (4a)-(4c) y (5a)-(5c). Los parámetros con los que caracterizamos el esparcimiento en este trabajo responden las siguientes preguntas: ¿Qué fracción de la luz que llega a una partícula es esparcida? ¿Cómo es el patrón angular de radiación ocasionado por la presencia de la partícula? Esta última pregunta podemos separarla en dos: ¿Cómo es este patrón muy lejos de la partícula (campo lejano)? y ¿cómo es el campo o la intensidad de la luz en la vecindad o incluso dentro de la partícula (campo cercano)? Empezamos por describir la técnica analítica/numérica utilizada para resolver las ecuaciones de Maxwell, para posteriormente presentar expresiones analíticas que representan las respuestas a estas preguntas.

### 3.1. El método de la ecuación integral

El método se describe utilizando la notación introducida en la sección 2.2.1. Los campos escalares con los que describimos los dos casos de polarizaciones independientes s y p, son  $\psi_s^{(I,II)}$  y  $\psi_p^{(I,II)}$ , respectivamente. Las definiciones que aparecen en (16)-(22c) también se utilizan aquí y tienen el mismo significado. Los superíndices indican que el campo es evaluado fuera (I) o dentro (II) de la nanopartícula. Asumimos desde un principio que el medio que rodea la nanopartícula es aire o vacío y que  $n(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}$  es el índice de refracción de la nanopartícula, donde  $\epsilon(\omega)$  es su constante dieléctrica, ambos dependientes de la frecuencia.

El problema físico que estamos modelando se ilustra en la figura 2. El campo incidente se propaga en una dirección perpendicular al eje del nanoalambre  $(x_2)$ , interactúa con él y esparce ondas electromagnéticas a la frecuencia fundamental  $\omega$  y su segundo armónico  $2\omega$ . Para poder resolver el problema electromagnético no lineal, es decir, para conocer el campo esparcido a frecuencia  $2\omega$ , utilizamos la solución del problema electromagnético lineal a  $\omega$ . Es importante mencionar que el método descrito es riguroso en el sentido de que no se asumen aproximaciones fuera de la simetría invariante en una dirección y la solución de las ecuaciones de Maxwell es exacta utilizando el segundo teorema integral de Green. En la siguiente derivación del método, se omiten detalles formales importantes que son descritos en Maradudin *et al.* (1990). Por esto, se presentan solamente las expresiones centrales para la solución numérica del problema y una breve descripción del desarrollo matemático.





Comenzamos escribiendo la representación analítica del vector  $\mathbf{r}_{\mathbf{s}}(t)$ , reescribiendo la ecuación (18) de la siguiente forma:

$$\boldsymbol{r_s}(t) = [\xi(t), \eta(t)] = [r(t)\cos(t), r(t)\sin(t)].$$
(78)

Esta ecuación paramétrica es descrita por r(t), la cual está dada por la "superfórmula",

presentada y analizada en detalle por Gielis (2003). Su expresión analítica es

$$r(t) = \left\{ \left| \frac{\cos(mt/4)}{a} \right|^{n_2} + \left| \frac{\sin(mt/4)}{b} \right|^{n_3} \right\}^{-1/n_1},\tag{79}$$

donde m es entero, t es el ángulo con respecto al eje  $x_3$  y los otros parámetros son números reales positivos. El conjunto de parámetros  $\{m, a, b, n_1, n_2, n_3\}$  determina la forma del corte transversal del nanoalambre que queremos modelar. Es importante mencionar que esta función y sus primeras dos derivadas son necesarias para resolver numéricamente el problema con el método integral que se describe a continuación. En los cálculos realizados fueron utilizadas las derivadas analíticas de esta función para asegurar convergencia en los resultados, en lugar de realizarlas mediante algún algoritmo de derivación numérica.

Con el propósito de ilustrar la metodología empleada para resolver el problema electromagnético, empezamos con el tratamiento con el cual se plantea la solución del caso lineal. Más adelante se expresa esta formulación para el caso no lineal.

Partimos del segundo teorema integral de Green:

$$\int_{V} dV \left( u \nabla^{2} v - v \nabla^{2} u \right) = \int_{S} dS \left( u \frac{\partial v}{\partial Z} - v \frac{\partial u}{\partial Z} \right).$$
(80)

En esta expresión u y v son campos escalares arbitrarios, V representa el volumen de una región delimitada por la superficie S y el operador diferencial  $\partial/\partial Z$  es la derivada a lo largo de un vector normal a la superficie, que apunta hacia afuera del volumen V (vacío) y cuya expresión está dada en (21a). A continuación aplicamos este teorema para  $u = \psi_{s,p}^{(I)}(\mathbf{r}|\omega)$  y  $v = G_I(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$ . Esta última es la función de Green definida como la solución de

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} + \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \end{bmatrix} G_I \left(\mathbf{r} | \mathbf{r}' \right) = -4\pi\delta \left(\mathbf{r} - \mathbf{r}' \right), \tag{81}$$
$$\delta \left(\mathbf{r} - \mathbf{r}' \right) = \begin{cases} 1 & si \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}', \\ 0 & si \quad \mathbf{r} \neq \mathbf{r}'. \end{cases}$$

La función de Green  $G_I(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$  también puede representarse con la función de Hankel de primera

clase y orden cero ${\cal H}_0^{(1)}$  como

$$G_I(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = i\pi H_0^{(1)} \left(\frac{\omega}{c} \left[ (x_1 - x'_1)^2 + (x_3 - x'_3)^2 \right]^{1/2} \right).$$
(82)

Con esto obtenemos que

$$\int_{V} dV \left[ \psi_{s,p}^{(I)}(\mathbf{r}|\omega) \nabla^{2} G_{I}(\mathbf{r} \mid \mathbf{r}') - G_{I}(\mathbf{r} \mid \mathbf{r}') \nabla^{2} \psi_{s,p}^{(I)}(\mathbf{r}|\omega) \right] =$$
(83)

$$\int_{S} dS \left[ \psi_{s,p}^{(I)}(\mathbf{r}|\omega) \frac{\partial G_{I}(\mathbf{r}|\mathbf{r}')}{\partial Z} - G_{I}(\mathbf{r}|\mathbf{r}') \frac{\partial \psi_{s,p}^{(I)}(\mathbf{r}|\omega)}{\partial Z} \right].$$

El campo  $\psi_{s,p}^{(I)}(\mathbf{r}|\omega)$  satisface una ecuación de Helmholtz homogénea

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} + (\frac{\omega}{c})^2\right]\psi_{s,p}^{(I)}(\mathbf{r}|\omega) = 0.$$
(84)

Con (82) y (84) podemos escribir la integral de volumen en la ecuación (84) como

$$\int_{V} dV \left[ -\left(\frac{\omega}{c}\right)^{2} G_{I}(\mathbf{r}|\mathbf{r}')\psi_{s,p}^{(I)}(\mathbf{r}|\omega) + \left(\frac{\omega}{c}\right)^{2} G_{I}(\mathbf{r}|\mathbf{r}')\psi_{s,p}^{(I)}(\mathbf{r}|\omega) + 4\pi \psi_{s,p}^{(I)}(\mathbf{r}|\omega)\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \right] = 4\pi \psi_{s,p}^{(I)}(\mathbf{r}'|\omega),$$
(85)

mientras que en el lado derecho de la ecuación (84) identificamos que una contribución se debe al campo incidente  $\psi_{s,p}^{inc}(\mathbf{r}|\omega)$ , por lo que podemos escribir

$$\psi_{s,p}^{(I)}(\mathbf{r}|\omega) = \psi_{s,p}^{inc}(\mathbf{r}|\omega) + \frac{1}{4\pi} \int_{S} dt' \left[ \psi_{s,p}^{(I)}(t'|\omega) \frac{\partial G_{I}(\mathbf{r}|t')}{dZ'} - G_{I}(\mathbf{r}|t') \Upsilon_{s,p}^{I}(t'|\omega) \right], \quad (86)$$

donde el segundo término del lado derecho de la ecuación (86) representa el campo esparcido. En esta notación, los términos con la dependencia f(t) indican que se evalúan como  $f(\mathbf{r} = \mathbf{r}_s)$ .

Ya que conocemos el campo incidente, podemos observar que en (86) aparecen dos incógnitas:  $\Upsilon_p^{(I)}(t'|\omega)$  y  $\psi_{s,p}^{(I)}(t'|\omega)$ . Para plantear un sistema de ecuaciones que podamos resolver necesitamos otra ecuación que relacione a estas incógnitas. Para esto, podemos seguir el mismo procedimiento para la región (*II*), para la cual sustituimos ahora  $u = \psi_{s,p}^{(II)}(\mathbf{r}|\omega)$  y  $v = G_{II}(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$ 

$$0 = \frac{1}{4\pi} \int_{S} dt' \left[ G_{II}(\mathbf{r}|t') \Upsilon_{s,p}^{(II)}(t'|\omega) - \psi_{s,p}^{(II)}(t'|\omega) \frac{\partial G_{II}(\mathbf{r}|t')}{\partial Z'} \right],\tag{87}$$

donde ahora la función de Green $G_{II}({\bf r}|{\bf r}')$  es la solución de

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} + \epsilon(\omega)(\frac{\omega}{c})^2\right] G_{II}(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = -4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),\tag{88}$$

la cual puede ser expresada con la siguiente función de Hankel

$$G_{II}(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = i\pi H_0^{(1)} \left( n(\omega) \frac{\omega}{c} \left[ (x_1 - x_1')^2 + (x_3 - x_3')^2 \right]^{1/2} \right).$$
(89)

Para acoplar las ecuaciones (86) y (87) hacemos que el punto de observación tienda a la superficie, esto es

$$\psi_{s,p}^{(I)}(t|\omega) = \psi_{s,p}^{inc}(t|\omega) + \lim_{\tau \to 0} \frac{1}{4\pi} \int_{S} dt' \left[ \frac{\partial G_{I}(\mathbf{r_s} + \nu \hat{z}|t')}{\partial Z'} \psi_{s,p}^{(I)}(t|\omega) - G_{I}(\mathbf{r_s} + \nu \hat{z}|t') \Upsilon_{s,p}^{(I)}(t'|\omega) \right]$$
(90a)  
$$0 = \lim_{\tau \to 0} \frac{1}{4\pi} \int_{S} dt' \left[ \frac{\partial G_{II}(\mathbf{r_s} + \nu \hat{z}|t')}{\partial Z'} \psi_{s,p}^{(II)}(t|\omega) - G_{II}(\mathbf{r_s} + \nu \hat{z}|t') \Upsilon_{s,p}^{(II)}(t'|\omega) \right]$$
(90b)

Podemos acoplar estas dos ecuaciones utilizando las siguientes condiciones de frontera, que expresan la continuidad de las componentes tangenciales del campo en la superficie:

$$\psi_{s,p}^{(I)}(\mathbf{r}|\omega) - \psi_{s,p}^{(II)}(\mathbf{r}|\omega) = 0, \qquad (91a)$$

$$\Upsilon_{s,p}^{(I)}(\mathbf{r}|\omega) - \frac{\Upsilon_{s,p}^{(II)}(\mathbf{r}|\omega)}{\nu_{s,p}(\omega)} = 0.$$
(91b)

Aquí  $\nu_s = 1$  para polarización s y  $\nu_s = \epsilon(\omega)$  para polarización p. Utilizando (91a)-(91b) en (90a)-(90b) obtenemos:

$$\psi_{s,p}^{(I)}(t|\omega) = \psi_{s,p}^{inc}(t|\omega) + -\frac{1}{4\pi} \int_{S} dt' \left[ \frac{\partial G_{I}(t|t')}{\partial Z'} \psi_{s,p}^{(I)}(t|\omega) - G_{I}(t|t') \Upsilon_{s,p}^{(I)}(t'|\omega) \right]$$
(92a)

$$0 = -\frac{1}{4\pi} \int_{S} dt' \left[ \frac{\partial G_{II}(t|t')}{\partial Z'} \psi_{s,p}^{(II)}(t|\omega) - G_{II}(t|t') \Upsilon_{s,p}^{(II)}(t'|\omega) \right]$$
(92b)

Estas ecuaciones acopladas representan un sistema de ecuaciones que puede ser resuelto para dar la solución al problema de esparcimiento a la frecuencia fundamental  $\omega$  en términos del campo y su derivada normal evaluados en la superficie. A partir de ellos podemos conocer el campo en las regiones circundantes usando (86).

El caso del segundo armónico es resuelto siguiendo exactamente el mismo procedimiento con la diferencia de que la ecuación de Helmholtz puede ser no homogénea (ecuación 23). En general, para las dos frecuencias, el sistema de ecuaciones se puede escribir de la forma (Valencia *et al.*, 2003)

$$\psi_{s,p}^{(I)}(t|\Omega) = \psi_{s,p}^{inc}(t|\Omega) + \frac{1}{4\pi} \lim_{\tau \to 0} \int_{S} \left[ \frac{\partial G_{I}^{\Omega}(\mathbf{r}_{s}^{+}|t')}{\partial Z'} \psi_{s,p}^{(I)}(t'|\Omega) - G_{I}^{\Omega}(\mathbf{r}_{s}^{+}|t') \Upsilon_{s,p}^{(I)}(t'|\Omega) \right] dt', \qquad (93a)$$

$$0 = -\frac{1}{4\pi} \lim_{\tau \to 0} \int_{S} \left[ \frac{\partial G_{II}^{\Omega}(\mathbf{r}_{s}^{+}|t')}{\partial Z'} \psi_{s,p}^{(II)}(t'|\Omega) - G_{II}^{\Omega}(\mathbf{r}_{s}^{+}|t') \Upsilon_{s,p}^{(II)}(t'|\Omega) \right] dt' - \frac{1}{4\pi} \int_{S_{B}} G_{II}^{\Omega}(\mathbf{r}^{+}|\mathbf{r}_{B}') F_{s,p}^{NL}(\mathbf{r}_{B}'|\Omega) dS'_{B}.$$
(93b)

Aquí  $\Omega = \omega$  o  $2\omega$ , las funciones de Green  $G_{I,II}^{\Omega}$  son evaluadas a la frecuencia  $\Omega$  y hemos abreviado  $\mathbf{r}_{\mathbf{s}}^+ = \mathbf{r}_{\mathbf{s}} + \nu \hat{z}$ . El último término de (93b) representa la contribución del volumen del material al campo no lineal y la región  $S_B$  es el volumen de la nanopartícula. A la frecuencia fundamental  $F_{s,p}^{NL}(\mathbf{r}_B|\omega) = 0$ , por otro lado a  $2\omega$  y polarización s:

$$F_s^{NL}(\mathbf{r}_B|\Omega) = -4\pi \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 P_2^{NL}(\mathbf{r}_B|2\omega).$$
(94)

Mientras que  $F_p^{NL}(\mathbf{r}_B|2\omega) = 0$  para polarización *p*. El vector  $\mathbf{r}_{\mathbf{B}}$  describe el volumen de la nanopartícula y es representado de manera similar a la superficie pero utilizando dos parámetros  $(\tau_1, \tau_2)$  como:

$$\boldsymbol{r}_{\boldsymbol{B}}(\tau_1, \tau_2) = \left[\xi_B(\tau_1, \tau_2), \eta_B(\tau_1, \tau_2)\right].$$
(95)

En el caso no lineal, las ecuaciones (93a)-(93b) pueden acoplarse mediante (11) y (13), dando como resultado un sistema que puede utilizarse para resolver el problame a  $2\omega$ . Para esto, es necesario proceder de manera numérica y convertir las ecuaciones anteriores, funciones con variables continuas, a ecuaciones que dependan de variables discretas, los detalles de este procedimiento están descritos en (Maradudin *et al.*, 1990; Pérez, 2009) y aquí presentamos las ecuaciones finales de una forma similar al formalismo presentado en (Valencia *et al.*, 2003). Para realizar esto, evaluamos el campo en un conjunto de N puntos  $[t_1, t_2 \dots, t_N]$  sobre la superficie de la nanopartícula y convertimos las ecuaciones integrales en un par de ecuaciones matriciales acopladas:

$$\psi_{s,p}^{(I)}(t_m|\Omega) = \psi_{s,p}^{(inc)}(t_m|\Omega) + \sum_{n=1}^{N} \left[ H_{mn}^{(I)}(\Omega)\psi_{s,p}^{(I)}(t_n|\Omega) - L_{mn}^{(I)}(\Omega)\Upsilon_{s,p}^{(I)}(t_n|\Omega) \right] , \qquad (96a)$$

$$\mathcal{Q}_{s,p}(t_m|\Omega) = \sum_{n=1}^{N} \left[ H_{mn}^{(II)}(\Omega) \psi_{s,p}^{(I)}(t_n|\Omega) - \frac{\nu_{II}(\Omega)}{\nu_I(\Omega)} L_{mn}^{(II)}(\Omega) \Upsilon_{s,p}^{(I)}(t_n|\Omega) \right] \,. \tag{96b}$$

Evidentemente en las ecuaciones anteriores  $\psi_{s,p}^{(inc)}(t_m|2\omega) = 0$  y  $\mathcal{Q}_{s,p}(t_m|\omega) = 0$ , mientras que  $\mathcal{Q}_{s,p}(t_m|2\omega)$  tiene la siguiente expresión:

$$\mathcal{Q}_{s,p}(t_m|2\omega) = \sum_{n=1}^{N} \left[ H_{mn}^{(II)}(2\omega) A_{s,p}(t_n|2\omega) - \nu_{II}(2\omega) L_{mn}^{(II)}(2\omega) B_{s,p}(t_n|2\omega) \right] \\ + \sum_{l=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} \mathcal{L}_{mlj}^{(II)}(2\omega) F_{s,p}^{NL}(\tau_{1l},\tau_{2j}|2\omega) \phi_1(\tau_{1l},\tau_{2j}) \phi_2(\tau_{1l},\tau_{2j}).$$
(97)

Las funciones  $\phi_{1,2}$  son

$$\phi_{1,2} = \left\{ \left[ \frac{\partial \xi_B}{\partial \tau_{1,2}} \right]^2 + \left[ \frac{\partial \eta_B}{\partial \tau_{1,2}} \right]^2 \right\}^{1/2} \,. \tag{98}$$

Las funciones  $A_{s,p}(t_m|2\omega)$  y  $B_{s,p}(t_m|2\omega)$  están dadas por (29a)-(29d). Los términos  $H_{mn}^{I,II}$  y  $L_{mn}^{I,II}$  son elementos de matrices que resultan de representar el sistema de ecuaciones (96) como una matriz de dimensiones  $2N \times 2N$ . Estos elementos se relacionan con las funciones de Green (82) y (89) y dependen de parámetros geométricos, del índice de refracción y de la

frecuencia. Sus expresiones están dadas por (Maradudin et al., 1990; Valencia et al., 2003)

$$H_{mn}^{(I,II)}(\Omega) = \begin{cases} \frac{i\Delta t_n}{4} n_{I,II}(\Omega) \frac{\Omega}{c} \left\{ -\eta'_n \left[ \xi_m - \xi_n \right] + \xi'_n \left[ \eta_m - \eta_n \right] \right\} \right. \\ \times \frac{H_1^{(1)} \left( n_{I,II}(\Omega) \frac{\Omega}{c} \left\{ \left[ \xi_m - \xi_n \right]^2 + \left[ \eta_m - \eta_n \right]^2 \right\}^{1/2} \right) \right. \\ \left. \left\{ \frac{1}{2} + \frac{\Delta t_m}{4\pi \phi^2(t_m)} \left[ \xi'_m \eta''_m - \xi''_m \eta'_m \right] \right\} \right. \\ m = n \end{cases}$$
(99a)  
$$L_{mn}^{(I,II)}(\Omega) = \begin{cases} \frac{i\Delta t_n}{4} H_0^{(1)} \left( n_{I,II}(\Omega) \frac{\Omega}{c} \left\{ \left[ \xi_m - \xi_n \right]^2 + \left[ \eta_m - \eta_n \right]^2 \right\}^{1/2} \right) \right. \\ \left. \frac{i\Delta t_m}{4} H_0^{(1)} \left( \frac{\Delta t_m n_{I,II}(\Omega) \frac{\Omega}{c} \phi(t_m)}{2e} \right) \right] , \qquad m = n \end{cases}$$
(99b)

En (99)  $\Delta t_n = t_n - t_{n-1}$  es el periodo de muestreo,  $n_I(\Omega) = 1$  y  $n_{II}(\Omega) = \epsilon^2(\Omega)$ . Asimismo  $\xi'_n$ ,  $\eta'_n, \xi''_n, \eta''_n$  indican la primera y segunda derivada de las funciones que describen la superficie de la nanopartícula. En (99a) la función de Hankel  $H_1^{(1)}$  ha sido escrita utilizando la relación

$$\frac{\partial H_0^{(1)}\left(k \left| \mathbf{r} - \mathbf{r}' \right|\right)}{\partial Z} = \frac{k H_1^{(1)}\left(k \left| \mathbf{r} - \mathbf{r}' \right|\right)}{\left| \mathbf{r} - \mathbf{r}' \right|}.$$
(100)

Los elementos de  $\mathcal{L}_{mlj}^{(II)}(2\omega)$  están dados por

$$\mathcal{L}_{mlj}^{(II)}(2\omega) = \frac{i\Delta\tau_{1l}\Delta\tau_{2j}}{4}H_0^{(1)}\left(n_{II}(2\omega)\frac{2\omega}{c}\left\{\left[\xi_m - \xi_B(\tau_{1l},\tau_{2j})\right]^2 + \left[\eta_m - \eta_B(\tau_{1l},\tau_{2j})\right]^2\right\}^{1/2}\right),\tag{101}$$

donde  $\Delta \tau_{1l} = \tau_{1l} - \tau_{1(l-1)}$  y  $\Delta \tau_{2l} = \tau_{2l} - \tau_{2(l-1)}$  son los periodos de muestreo en el volumen descrito por **r**<sub>B</sub>.

Con el planteamiento anterior, el sistema de ecuaciones escrito de manera matricial (96) se resuelve de manera numérica con el método de la descomposición LU. De esta manera se determinan las funciones  $\psi_{s,p}^{(I,II)}(t_m|\Omega)$  y  $\Upsilon_{s,p}^{(I,II)}(t_m|\Omega)$ , denominadas funciones fuente.

Hasta ahora no hemos especificado la forma del campo incidente y en general, basta con que sea una solución a la ecuación (84). Los resultados mostrados en el capítulo 4 representan la interacción de ondas planas con nanopartículas, es decir, el campo incidente es una onda plana que incide sobre la partícula a un ángulo  $\theta_0$  con respecto a  $x_3$  en una dirección sobre el plano  $x_1, x_3$ , (o x, z) y su expresión está dada por

$$\psi_{s,p}^{inc}(x,z|\omega) = \psi_0 \exp\left[i\left(\frac{\omega}{c}\right)\left(x\cos\theta_0 - z\sin\theta_0\right)\right].$$
(102)

A partir de las funciones fuente podemos conocer el campo dentro, cerca y muy lejos de la nanopartícula. Empezando con el campo lejano, es decir, a una cierta distancia de la nanopartícula que sea mucho mayor comparada a la longitud de onda, podemos hacer una expansión para argumentos grandes en las funciones de Hankel (Abramowitz y Stegun, 1972). La amplitud compleja del campo esparcido por la nanopartícula puede obtenerse del segundo término del lado derecho de la igualdad (86) obteniendo (Valencia *et al.*, 2003):

$$\psi_{s,p}^{(I)}(r,\theta|\Omega)_{sc} = \frac{\exp\left\{i\left[(\Omega/c)r + \pi/4\right]\right\}}{\left[8\pi(\Omega/c)r\right]^{1/2}}S_{s,p}(\theta|\Omega),\tag{103}$$

donde  $0 \le \theta \le 2\pi$ y a $S_{s,p}(\theta|\Omega)$ se le denomina la amplitud de esparcimiento, cuya expresión es

$$S_{s,p}(\theta|\Omega) = \int_{\Gamma} \left[ i \frac{\Omega}{c} \left[ \eta'(t') \cos \theta - \xi'(t') \sin \theta \right] \psi_{s,p}^{(I)}(t'|\Omega) - \Upsilon_{s,p}^{(I)}(t'|\Omega) \right] \\ \times \exp\left\{ -i \frac{\Omega}{c} \left[ \xi(t') \cos \theta + \eta(t') \sin \theta \right] \right\} dt'.$$
(104)

Las coordenadas  $(r, \theta)$  se definen en la geometría mostrada en la figura 3. En (104) se ha aproximado el argumento en la exponencial como:

$$\left| \left[ r \cos \theta - \xi(t') \right] \hat{x}_1 + \left[ r \sin \theta - \eta(t') \right] \hat{x}_3 \right| \approx r - \left[ \xi(t) \cos \theta + \eta(t) \sin \theta \right]$$
(105)

Para evaluar la potencia total  $P_{sc}(\Omega)$  que es esparcida por la nanopartícula podemos utilizar (102) y (103) y construir un cilindro imaginario de radio  $r_0$  (ver figura3) para escribir

$$P_{sc}(\Omega) = r_0 L \int_0^{2\pi} \mathbf{S}_{sc}(r_0, \theta | \Omega) \cdot \hat{e}_r \, d\theta, \qquad (106)$$

donde L es una longitud a lo largo del eje de invariancia  $(x_2)$ ,  $\hat{e}_r$  es un vector unitario en dirección  $(r, \theta)$  y representa el promedio de la cantidad de energía por unidad de tiempo que pasa por este cilindro imaginario. El promedio temporal del vector de Poynting  $\mathbf{S}_{sc}$  está dado



Figura 3: Diagrama de la geometría del esparcimiento.

 $\operatorname{por}$ 

$$\mathbf{S}_{sc}(r_0, \theta | \Omega) = \frac{c}{8\pi} \Re[\mathbf{E}_{sc}(r_0, \theta | \Omega) \times \mathbf{H}^*_{sc}(r_0, \theta | \Omega)]$$
(107)

En términos de las funciones fuente, la potencia esparcida se puede escribir como

$$P_{s,p}^{sc}(\Omega) = \frac{r_0 Lc}{8\pi \frac{\Omega}{c}} \Re \left\{ i \int_0^{2\pi} \psi_{s,p}^{(I)}(r_0, \theta | \Omega)_{sc} \left( \frac{\partial \psi_{s,p}^{(I)}(r_0, \theta | \Omega)_{sc}}{\partial r} \right)^* d\theta \right\}$$
$$= \frac{Lc}{64\pi^2 \frac{\Omega}{c}} \int_0^{2\pi} |S_{s,p}(\theta | \Omega)|^2 d\theta.$$
(108)

### 3.2. Esparcimiento por partículas

En la sección anterior, partiendo de las ecuaciones de Maxwell y el segundo teorema integral de Green obtuvimos ecuaciones matriciales que podemos resolver numéricamente para conocer el campo electromagnético que resulta de la interacción lineal y no lineal de luz con una nanopartícula bidimensional o un nanoalambre. La solución numérica representa una aproximación a la solución exacta de las ecuaciones de Maxwell, que está limitada solamente por cuestiones numéricas y de discretización.

El esparcimiento de luz está íntimamente relacionado con la difracción e interferencia de

ondas y podemos dar una explicación cualitativa de los procesos detrás de estos fenómenos dentro del electromagnetismo clásico. Sin importar las características específicas de la partícula, podemos entender el fenómeno de esparcimiento como la respuesta de un conjunto de entidades a un campo electromagnético oscilante, estas entidades son subdivisiones (imaginarias) de la partícula y ayudan a explicar conceptualmente el problema. La respuesta de estas entidades se puede expresar en términos de los diferentes momentos multipolares (Jackson, 1975) y, frecuentemente (partículas pequeñas), basta con describir el momento dominante. En el caso lineal, el campo electromagnético incidente induce un momento dipolar en cada entidad y esta esparce radiación a la misma frecuencia. En conjunto, los dipolos inducidos esparcen ondas en todas direcciones, las cuales no necesariamente se superponen en fase.

Si la partícula es muy pequeña en comparación con la longitud de onda del campo incidente, los cambios de fase inducidos son pequeños y podemos esperar que las ondas esparcidas estén aproximadamente en fase (Bohren y Huffman, 2008). Si aumenta el tamaño de la partícula, existen más posibilidades de que la radiación esparcida por los dipolos interfiera constructiva o destructivamente y esto lleva a la aparición de valles y picos en el patrón angular de esparcimiento.

Además de los efectos de la forma y el tamaño de la partícula, los momentos inducidos por el campo incidente (dipolar, cuadropolar, etcétera) dependen fuertemente de la naturaleza del medio y es necesario conocer las propiedades macroscópicas del material que está interactuando con el campo.

La explicación anterior es bastante satisfactoria dentro del esparcimiento lineal de luz por nanopartículas. Sin embargo, la generación de segundo armónico en el esparcimiento de luz por partículas es diferente a esta situación, principalmente por dos razones:

Primero, el campo incide sobre la partícula e induce un momento dipolar de manera muy diferente al caso descrito anteriormente, en el volumen de la partícula todos los dipolos esparcen ondas al doble de la frecuencia de tal manera que sus contribuciones se cancelan mutuamente, esto ha sido explicado en la literatura con argumentos relacionados a la simetría estructural del material, así como a la simetría de la partícula interactuando con el campo. Esto quiere decir que dentro de la aproximación dipolar no se genera segundo armónico en medios centrosimétricos. A pesar de esta cancelación, la simetría que prohíbe la contribución en el volumen de la partícula se rompe en la superficie o interfase con otro medio. Esto permite una contribución diferente de cero en la aproximación dipolar y ahora las entidades polarizadas están a lo largo de la superficie del material, descrito en la introducción como la hoja o capa de carga en la superficie que esparce ondas al doble de la frecuencia.

La segunda razón es que en el volumen del medio se genera segundo armónico en una aproximación cuadrupolar y su magnitud es comparable con el momento dipolar inducido en la superficie. La distinción experimental de estas contribuciones es uno de los problemas más discutidos en la literatura (Hao *et al.*, 2002; Nappa *et al.*, 2005; McMahon *et al.*, 2007; Kujala *et al.*, 2007; Bachelier *et al.*, 2010)

A continuación utilizamos los resultados de la sección 3.1 para responder a las preguntas planteadas al principio del capítulo, principalmente a: ¿Qué fracción de la energía de luz incidente en la nanopartícula es esparcida? Para esto, primero escribimos la potencia incidente como aquella que cruza un área geométrica  $\sigma = DL$ , donde D es el tamaño geométrico de la partícula bidimensional vista desde la dirección de incidencia (ver figura 3) es

$$P_{s,p}^{inc}(\omega) = \sigma \; \frac{c}{8\pi} |\psi_0^{s,p}|^2. \tag{109}$$

A la frecuencia fundamental, podemos calcular la fracción de la potencia esparcida por la partícula como (Valencia *et al.*, 2003):

$$Q_{\varsigma}(\omega) = \frac{P_{\varsigma}(\omega)_{sc}}{P_{\varsigma}(\omega)_{inc}} = \int_{0}^{2\pi} q_{\varsigma}(\theta|\omega) \, d\theta, \tag{110}$$

donde estamos normalizando por la potencia incidente que cruza la sección transversal  $\sigma = DL$ .  $Q_{\varsigma}(\omega)$  representa la eficiencia de esparcimiento,  $q_{\varsigma}(\theta|\omega)$  la distribución angular de la intensidad esparcida y  $\varsigma$  representa la polarización s o p. La distribución angular  $q_{\varsigma}(\theta|\omega)$  está dada por

$$q_{\varsigma}(\theta|\omega) = \frac{1}{8\pi D(\omega/c)} \frac{|S_{\varsigma}(\theta|\omega)|^2}{|\psi_{0\varsigma}|^2}.$$
(111)

En el caso lineal no hay cambios en la polarización de la luz esparcida. Esto quiere decir que,

por ejemplo, si iluminamos con un campo con polarización p el campo esparcido tendrá esa misma polarización.

Para determinar los cambios de polarización que ocurren en el esparcimiento no lineal, podemos realizar un breve análisis de  $A_{s,p}(t_n|2\omega)$  y  $B_{s,p}(t_n|2\omega)$  (las fuentes del segundo armónico), dadas por (35). Vemos que (35b) es la única fuente de segundo armónico con polarización s. Esta fuente resulta de un producto de campos lineales con distintas polarizaciones. Esto indica que solo se produce polarización s a  $2\omega$  cuando se ilumina con una mezcla de polarizaciones s y p. Además, el último término en el lado derecho de (35d) revela que cuando se ilumina con polarización s solamente, el segundo armónico esparcido tiene polarización p. Cuando el campo incidente posee solamente polarización p, el segundo armónico generado también tiene esta polarización. En resumen, iluminar con solo una polarización genera segundo armónico con polarización p y solo la mezcla de polarizaciones s y p en la iluminación generará segundo armónico con polarización s.

En los resultados obtenidos en este trabajo, consideramos que el campo eléctrico incidente tiene polarización p, de manera que el campo esparcido a  $\omega$  y  $2\omega$  también tiene polarización p. La potencia generada en el segundo armónico es proporcional al cuadrado de la irradiancia incidente ([potencia]/[área]) y es también proporcional al área involucrada ( $\sigma = DL$ ). Es conveniente presentar cálculos normalizados de manera tal que sean independientes de la potencia incidente. Definimos entonces la eficiencia de esparcimiento a  $2\omega$  como:

$$Q_{pp}(2\omega) = \sigma \frac{P_p(2\omega)_{sc}}{\left[P_p(\omega)_{inc}\right]^2} = \int_0^{2\pi} q_p(\theta|2\omega) \, d\theta, \qquad (112)$$

donde

$$q_{pp}(\theta|2\omega) = \frac{1}{2\omega D} \frac{|S_p(\theta|2\omega)|^2}{|\psi_0|^4}.$$
(113)

En el siguiente capítulo se presentan cálculos de estas eficiencias para el campo esparcido a la frecuencia fundamental y a la frecuencia del segundo armónico por nanoalambres con distintas secciones transversales. En este capítulo se discuten los resultados más representativos obtenidos en este trabajo. La metodología con los que se obtuvieron se describe en el capítulo 3 y las bases teóricas utilizadas en el capítulo 2. En general, los resultados presentados aquí representan una aproximación numérica a la solución exacta de las ecuaciones de Maxwell, estas soluciones se utilizan para cuantificar la fracción de la energía o potencia de la luz que es esparcida como consecuencia de su interacción con partículas bidimensionales. Como se mencionó en la sección 3.2, las soluciones del problema de esparcimiento obtenidas a través de la teoría tipo Mie son utilizadas para verificar la consistencia del método numérico utilizado aquí e interpretar resonancias en cilindros.

La organización del capítulo es la siguiente: en la sección 4.1 se discuten las características principales de las fuentes de segundo armónico, dadas por las ecuaciones (28). Esto ayudará en la posterior interpretación de los resultados y nos da una idea del tipo de efectos a esperar en los resultados numéricos. También se señalan detalles importantes de formalismos presentados por diferentes autores (Bloembergen *et al.*, 1968; Guyot-Sionnest y Shen, 1988; Mendoza y Mochán, 1996) y las posibles diferencias con los desarrollos presentados aquí.

En la sección 4.2 se presentan curvas de la sección transversal de esparcimiento como función de la longitud de onda del campo incidente para diferentes formas de la sección transversal del nanoalambre; en particular, secciones circulares, elípticas, cuadradas, y triangulares, así como algunas variaciones de estas formas. El comportamiento de estas curvas es analizado y el efecto de la resonancia del plasmón localizado es discutido en detalle para el caso de cilindros. También se incluyen patrones angulares de esparcimiento en campo el lejano y mapas de la intensidad de campo cercano para casos particulares.

En la sección 4.3 se presentan y analizan curvas de la sección transversal de esparcimiento a  $\omega$  y  $2\omega$  como función del ángulo de incidencia. Estas curvas ilustran la dependencia de la interacción con la simetría de la partícula a lo largo de la dirección del haz incidente.

Finalmente, en la sección 4.4, se estudian las propiedades del esparcimiento en el segundo

armónico cuando el nanoalambre se ilumina con un patrón de interferencia. Es decir, cuando dos ondas con la misma frecuencia pero propagándose en diferentes direcciones interfieren en presencia del nanoalambre. Esta situación es interesante, ya que existe una fuerte dependencia en las fuentes no lineales con gradientes de campo y, en un patrón de interferencia, los máximos y mínimos que se forman pueden tener variaciones espaciales comparables a los tamaños de los nanoalambres estudiados.

### 4.1. Fuentes de la generación de segundo armónico en medios centrosimétricos

Comenzamos analizando la forma general de la polarización no lineal (9). Bajo la excitación de una onda plana el primer término del lado derecho es cero, además para medios homogéneos el segundo término también es cero, por lo que cuando inciden ondas planas en medios homogéneos, la respuesta del segundo armónico es dominada por el último término, el cual depende del gradiente de productos del campo a la frecuencia fundamental.

De las ecuaciones (23)-(26) vemos que las fuentes del segundo armónico están dadas por la presencia de la polarización no lineal  $\mathbf{P}^{\mathbf{NL}}$  en la ecuación no homogénea de Helmholtz (23) y en las condiciones de frontera para las polarizaciones s y p. Las propiedades de simetría se reflejan en las ecuaciones de Helmholtz (23) y (25), en ésta última ecuación se aprecia que la contribución dipolar del volumen del medio a la GSA es cero. Estas ecuaciones pueden expresarse en función de las componentes a lo largo de  $x_2$  de los campos  $\psi_s^{(I)}$ ,  $\psi_p^{(I)}$ . La dependencia de estas fuentes con la polarización del campo incidente se describe en la sección 2.2.

Como ya hemos discutido, el segundo armónico con polarización p se puede generar excitando con cualquier combinación de polarizaciones (s, p o s y p). Segundo armónico con polarización s se genera solamente cuando el campo incidente posee una mezcla de polarizaciones. Otras propiedades de estas fuentes ocasionan que no se genere segundo armónico sobre ejes de simetría del problema considerado. Un ejemplo sencillo es el caso de un cilindro (sección transversal circular). La interacción lineal del campo incidente es simétrico respecto al eje óptico (dirección de incidencia). En este caso, como consecuencia de la simetría de inversión (Valencia *et al.*, 2003), no se genera segundo armónico en ninguna dirección sobre este eje (para enfrente o atrás).

Por otro lado, es interesante notar que la polarización no lineal  $\mathbf{P}^{\mathbf{NL}}$  puede obtenerse

utilizando un momento cuadrupolar definido a través del vector de movimiento (clásico) del electrón  $\mathbf{x}_{\boldsymbol{\omega}}$  en (52) o a través del campo eléctrico a la frecuencia fundamental  $\mathbf{E}_{\boldsymbol{\omega}}$ ; el resultado es el mismo. En general para la GSA, la definición del momento cuadrupolar varía en la literatura, por lo que es conveniente recurrir a los patrones angulares de radiación en campo lejano para identificar el momento dominante en cada caso (Jackson, 1975), aunque es posible que las contribuciones de diferentes modos sean comparables y ocasionen patrones más complejos.

Los momentos multipolares cumplen con ciertas propiedades referentes al momento angular y la energía contenida en el modo, a su patrón angular de esparcimiento en campo lejano y su dependencia con el ángulo de polarización del campo a la frecuencia fundamental (Jackson, 1975). En secciones posteriores se utilizan los patrones angulares de radiación de campo lejano para identificar el modo dominante en la emisión a cada frecuencia.

Por último, en el trabajo de Bloembergen *et al.* (1968) no se toma en cuenta que la divergencia en (61) incluye a n(z), lo que ocasiona que la susceptibilidad efectiva (30c) dependa solamente de la respuesta de la superficie. Esto fue señalado por Guyot-Sionnest y Shen (1988), quienes muestran que esta susceptibilidad efectiva contiene tanto términos de la superficie como del bulto del material. En esta tesis se obtuvo una expresión similar a la de Bloembergen partiendo de argumentos diferentes basados en el modelo de Mendoza y Mochán (1996). Esto no significa que el término señalado por Guyot-Sionnest y Shen (1988) no se considere en la polarización utilizada aquí, ya que la divergencia se toma de la manera correcta en la ecuación (53). En este caso particular se pueden utilizar los argumentos con los que se escribió la ecuación (57a) a partir de (56) para escribir la forma de  $\mathbf{P}^{\mathbf{NL}}$  dada por Bloembergen *et al.* (1968) (Leyva-Lucero *et al.*, 2011), lo que ocasiona que las constantes  $\alpha, \beta$  y  $\gamma$  se definan de diferente manera según la notación utilizada.

# 4.2. Dependencia del segundo armónico con la forma del nanoalambre

En esta sección se muestran cálculos de esparcimiento a la frecuencia fundamental  $\omega$  y el segundo armónico  $2\omega$  para nanoalambres con diferentes secciones transversales. Primero se hace una comparación de los resultados obtenidos por el método de la ecuación integral con la teoría de Mie para partículas cilíndricas de plata, utilizando del modelo del gas de electrones

libres. Esto, por un lado, para demostrar que los resultados son consistentes con resultados analíticos y, por otro, para analizar el caso más sencillo de esparcimiento por partículas metálicas de dos dimensiones. El formalismo desarrollado por (Valencia *et al.*, 2004) para la GSA en el esparcimiento de luz por cilindros infinitos es utilizado para revelar el modo o los modos dominantes en las resonancias de  $Q_p(\omega)$  y  $Q_{pp}(2\omega)$ , junto con los patrones angulares de campo lejano.

Posteriormente se analizan las consecuencias de alterar la simetría y utilizar diferentes geometrías, poniendo atención sobre los cambios en la frecuencia de resonancia, así como los patrones angulares de campo lejano y los mapas de la distribución espacial del campo.

En las siguientes secciones separamos el índice de refracción  $n(\Omega)$  y la permitividad  $\epsilon(\Omega)$ en su parte real e imaginaria como  $n(\Omega) = n'(\Omega) + in''(\Omega)$  y  $\epsilon(\Omega) = \epsilon'(\Omega) + i\epsilon''(\Omega)$ , donde  $\Omega = \omega, 2\omega$ .

# 4.2.1. Cilindros

En la figura 4 se muestra la eficiencia de esparcimiento  $Q_p(\omega)$  y  $Q_{pp}(2\omega)$  como función de la longitud de onda del haz incidente para cilindros con radios R = 10 y 15 nm. En 4(a) se muestra la eficiencia de esparcimiento lineal  $Q_p(\omega)$  y en 4(b) la del segundo armónico,  $Q_{pp}(2\omega)$ . Los resultados del cálculo numérico se muestran con puntos y los obtenidos con la teoría de Mie con líneas sólidas. A las dos frecuencias, el campo posee polarización p. En los ejemplos mostrados en esta sección, los cilindros son de plata y el campo incide en dirección del eje  $x_1$  positivo. La longitud de onda de campo incidente varía de 350 nm a 500 nm.

En 4(a), vemos que las eficiencias a la frecuencia fundamental  $Q_p(\omega)$  no tienen una resonancia bien definida en este rango de longitudes de onda y que decrecen con la frecuencia. Por otro lado, en las eficiencias del segundo armónico, en 4(b), hay resonancias centradas en  $\lambda/2 \approx 193$  y 196 nm para R = 10 y 15 nm, respectivamente. La resonancia se recorre a una longitud de onda más larga para el cilindro de mayor tamaño. A estas longitudes de onda  $\epsilon'(2\omega) \approx -1.03$  y -1.08, lo que indica que la resonancia de  $Q_{pp}(2\omega)$  en cada caso está relacionada a la resonancia del plasmón de superficie localizado.

Para analizar este caso en detalle utilizamos la teoría de Mie para la GSA en cilindros



Figura 4: Eficiencia de esparcimiento a (a)  $\omega$  y (b)  $2\omega$  para cilindros de plata con radios R = 10, 15 nm, iluminados con una onda plana con longitud de onda  $350 \le \lambda \le 500$  nm. El campo incide sobre la dirección horizontal positiva  $x_1$ .

infinitos desarrollada por Valencia *et al.* (2004). En este formalismo la solución para el campo esparcido está dada como una sucesión infinita de funciones de Bessel con coeficientes  $a_l(\omega)$ ,  $b_l(\omega)$  para el caso lineal y  $c_l(2\omega)$ ,  $d_l(2\omega)$  para el segundo armónico, donde *l* es el orden del modo. Estos coeficientes dependen del índice de refracción y el radio del cilindro. A la frecuencia fundamental y polarización *p*, sus expresiones están dadas por (Valencia *et al.*, 2004; Bohren y Huffman, 2008)

$$a_{l}(\omega) = \frac{J_{l}(\rho)J_{l}'(n(\omega)\rho) - n(\omega)J_{l}(n(\omega)\rho)J_{l}'(\rho)}{n(\omega)J(n(\omega)\rho)\left[H_{l}^{(1)}(\rho)\right]' - J(n(\omega)\rho)H_{l}^{(1)}(\rho)},$$
(114a)

$$b_{l}(\omega) = \frac{n(\omega) \left\{ J_{l}(\rho) \left[ H_{l}^{(1)}(\rho) \right]' - J_{l}'(\rho) H_{l}^{(1)}(\rho) \right\}}{n(\omega) J(n(\omega)\rho) \left[ H_{l}^{(1)}(\rho) \right]' - J(n(\omega)\rho) H_{l}^{(1)}(\rho)},$$
(114b)

donde  $\rho = \omega R/c$  y  $n(\omega)$  es el índice de refracción de la partícula a la frecuencia fundamental.  $J_l$  es la función de Bessel de primera especie y  $H_l^{(1)}$  la función de Hankel de primera especie y  $J'_l(x)$  indica la derivada de  $J_l(x)$  con respecto a x.

Con estas expresiones es posible encontrar las resonancias del sistema, que aparecen donde el denominador tiene un mínimo y normalmente se atribuyen a modos electromagnéticos de superficie (Bohren y Huffman, 2008). En el caso límite, cuando el denominador es cero, estos coeficientes tienden a infinito y los modos asociados a este tipo de resonancias son llamados modos virtuales, ya que normalmente aparecen a frecuencias complejas. En metales, estos modos se deben a el acoplamiento entre el campo incidente y los electrones libres en la partícula.

Para el segundo armónico se obtienen de coeficientes parecidos  $c_l(2\omega)$  y  $d_l(2\omega)$ , dados por (Valencia *et al.*, 2004)

$$c_{l}(2\omega) = \frac{N_{c}(2\rho, 2\omega)}{n(2\omega)J(2n(2\omega)\rho) \left[H_{l}^{(1)}(2\rho)\right]' - J(2n(2\omega)\rho)H_{l}^{(1)}(2\rho)},$$
(115a)

$$d_l(2\omega) = \frac{N_d(2\rho, 2\omega)}{n(2\omega)J(2n(2\omega)\rho) \left[H_l^{(1)}(2\rho)\right]' - J(2n(2\omega)\rho)H_l^{(1)}(2\rho)},$$
(115b)

donde  $N_{c,d}(2\rho, 2\omega)$  son funciones que contienen la información de la repuesta no lineal del bulto y de la superficie de la partícula. Las expresiones completas de  $c_l(2\omega)$  y  $d_l(2\omega)$  están dadas en (Valencia *et al.*, 2004), pero para la argumentación que presentamos aquí nos basta con conocer su denominador.

Vemos que los denominadores en  $a_l(\omega)$ ,  $b_l(\omega)$ ,  $c_l(2\omega)$  y  $d_l(2\omega)$  son similares, por lo que la condición de resonancia se puede escribir en una sola expresión. Igualando a cero el denomi-

nador encontramos que

$$n_l = \frac{J_l'(n_l\rho)H_l^{(1)}(\rho)}{J_l(n_l\rho)[H_l^{(1)}(\rho)]'} , \qquad (116)$$

donde  $n_l$  es el índice de refracción al que ocurre la resonancia del modo  $l \ge \rho = \Omega R/c$ . Buscamos entonces que  $n'(\Omega)$  sea aproximadamente igual a  $n_l$  evaluado a  $\Omega$ . Las resonancias en los casos presentados se encuentran en una región espectral donde la absorción es baja en el modelo del GEL. Por esto, tomamos en cuenta solo la parte real de  $n_l$  y buscamos a que frecuencia se cumple, aunque sea de manera aproximada, la condición  $n'(\omega) = n'_l \ge n'_l$  es la parte real de (116).

Utilizando la relación  $\epsilon'_l = (n'_l)^2 - (n''_l)^2$ , donde  $n''_l$  es la parte imaginaria de (116), definimos una función  $\Delta \epsilon_l(\Omega)$  que puede escribirse como

$$\Delta \epsilon_l(\Omega) = |\epsilon'(\Omega) - \epsilon'_l| . \tag{117}$$

En la frecuencia que aparece el mínimo de esta función es la frecuencia de resonancia del modo l.

En la figura 5 se presentan las gráficas de  $\Delta \epsilon_2(2\omega)$  para el modo l = 2, con las que identificamos los modos excitados en las resonancias de la figura 4(b). En 5(a) las dos curvas corresponden a  $\Delta \epsilon_2(2\omega)$  para los cilindros con radio R = 10 y 15 nm. En 5(b) se muestran las resonancias de la figura 4 (b). Vemos que los mínimos de 5(a) coinciden con los máximos en  $Q_{pp}(2\omega)$  en 5(b), con lo que podemos confirmar que estas resonancias representan la excitación del plasmón de superficie. Ya que  $\Delta \epsilon_2(2\omega)$  corresponde a l = 2, estas resonancias se deben al segundo modo.

En la figura 6 se presentan patrones de radiación en campo lejano a la frecuencia fundamental y al segundo armónico. En el caso lineal, el patrón tiene una forma dipolar para ambos cilindros. Sin embargo, el patrón de radiación en campo lejano para el segun do armónico claramente se identifica como un patrón cuadrupolar. El patrón dipolar que presenta el campo esparcido a  $\omega$  es un resultado bien conocido para cilindros de estos tamaños (Bohren y Huffman, 2008). El patrón del segundo armónico cuadrupolar corresponde al modo l = 2, como se mostró en la figura 5. Esto es consistente con otros trabajos reportados en



Figura 5: (a)  $\Delta \epsilon_2(\omega)$  para cilindros con R = 10 y 15 nm. (b) Acercamiento a las resonancias de la figura 4(b). El hecho de que los mínimos en (a) coincidan con los máximos en (b) nos permite identificar el modo en resonancia (l = 2 en este caso).

la literatura (Dadap *et al.*, 1999; Mochán *et al.*, 2003; Nappa *et al.*, 2005). En este caso, la simetría de la sección transversal del cilindro ocasiona que bajo la excitación con una onda plana no se genere según armónico en una aproximación dipolar. Un caso distinto se presenta cuando existen variaciones espaciales en el campo de excitación que sean comparables a las dimensiones de la partícula, lo cual se analiza más adelante.

En la figura 7 se muestra la eficiencia de esparcimiento a la frecuencia fundamental y del segundo armónico como función del radio del cilindro. Se muestra  $Q_p(\omega)$  y  $Q_{pp}(2\omega)$  para cilindros de radio R entre 10 y 100 nm aproximadamente, a tres longitudes de onda diferentes pero cercanas entre sí. En 7(a) se muestra la eficiencia de esparcimiento lineal y en 7(b) la del segundo armónico. A la frecuencia fundamental, vemos que la eficiencia de esparcimiento



Figura 6: Patrones de radiación en campo lejano para cilindros de plata a la frecuencia fundamental (a) y la del segundo armónico (b). La longitud de onda del campo incidente es  $\lambda = 386$ nm para el cilindro con R = 10 nm y  $\lambda = 392$  nm para R = 15 nm. Las longitudes de onda del campo incidente corresponden a las frecuencias de resonancia en la figura 4(b) y 5(b).

aumenta con el tamaño y presenta oscilaciones sutiles para las longitudes de onda mostradas. En el segundo armónico, la eficiencia de esparcimiento presenta resonancias que que cambian considerablemente para cada longitud de onda.

En estas gráficas se aprecia claramente que la dependencia del esparcimiento del segundo armónico con el tamaño del cilindro es muy diferente del caso lineal. Es interesante notar que en el caso lineal, el esparcimiento aumenta con el tamaño del cilindro y con un patrón muy similar en todas las longitudes de onda mostradas. De manera contrastante, el segundo armónico presenta resonancias pronunciadas en 2 longitudes de onda ( $\lambda/2 \approx 200, 206$  nm), mientras que en  $\lambda/2 = 193.5$  nm solo sobresale un pico para los cilindros de menor tamaño. Los distintos modos que se excitan se denotan con una línea vertical en cada resonancia, la cual indica el modo *l* excitado. Mientras que para la longitud de onda más corta ( $\lambda = 193.5$ nm) solo se excita 1 modo (*l* = 2), para la longitud de onda más larga ( $\lambda = 206$  nm) se alcanzan a excitar hasta 4 modos (*l* = 2, 3, 4 y 5).

En la figura 8 se presentan patrones de radiación de campo lejano para cilindros con radio R = 34 y 42 nm. Estos radios corresponden al modo l = 3 en las curvas de  $Q_{pp}(2\omega)$ en la figura 7(b), para  $\lambda = 200$  y 206 nm. A la frecuencia fundamental vemos que el campo



Figura 7: Eficiencia de esparcimiento para cilindros de plata a la frecuencia fundamental (a) y del segundo armónico (b), como función de  $x = 2\pi R/\lambda$  y  $10 \le R \le 100$  para  $\lambda/2 = 200, 206$  y 193 nm.

esparcido tiene un patrón dipolar, como en casos anteriores. En el segundo armónico, los patrones muestran detalles más fino, con 6 lóbulos con diferentes intensidades.

Es de esperarse que los modos de orden mayor sean excitados más fácilmente en el segundo armónico. El cociente del radio con la longitud de onda es el doble que en el caso lineal y la variación espacial del campo en el cilindro tiene como consecuencia la excitación de estos modos. Vemos también que el modo cuadrupolar es el modo de orden más bajo que se excita en el segundo armónico, a diferencia del esparcimiento a la frecuencia fundamental.

Finalmente, en la figura 9 se presentan mapas de la intensidad esparcida por un cilindro de plata en el campo cercano. Estos mapas corresponden a la distribución de la intensidad en la vecindad de un cilindro de radio R = 50 nm iluminado con una onda plana viajando en



Figura 8: Patrones de radiación en campo lejano para cilindros de plata con R = 34 y 42 nm a  $\omega$  (a) y  $2\omega$  (b). Los radios de los cilindros corresponden al segundo máximo (l=3) de  $Q_{pp}(2\omega)$  en la figura 7 para las longitudes de onda  $\lambda = 200$  y 206 nm.

la dirección horizontal positiva  $x_1$ , con longitud de onda  $\lambda = 400$  nm. En 9(a) vemos que a la frecuencia fundamental domina un modo dipolar, mientras que en el segundo armónico se excitan órdenes mayores. Además, en 9(b) se aprecia la baja intensidad del campo esparcido a  $2\omega$  a lo largo del eje  $x_1$ .

## 4.2.2. Elipses

En esta sección se presentan cálculos de esparcimiento por partículas bidimensionales de plata con sección transversal elíptica: En la figura 10 se ilustra la geometría del problema. La elipse está definida por los semiejes  $R_x$  y  $R_z$ , definidos en el sistema de referencia de la partícula (x, z), que hace un ángulo  $\theta$  con el sistema de referencia del laboratorio  $(x_1, x_3)$ . Definimos un parámetro  $p = R_z/R_x$  que representa la relación de aspecto de la partícula, como se ilustra en la figura 10. El campo incide en la dirección del eje  $x_1$  positivo

En la figura 11 se ilustran 2 orientaciones diferentes,  $\theta = 0^{\circ} y 90^{\circ}$ , para elipses con diferente relación de aspecto p. En la figura 12 se presenta  $Q_{pp}(2\omega)$  para elipses con  $2.5 \leq p \leq 6.6$  y  $\theta = 0^{\circ}$ , 45° y 90°. El semieje  $R_z$  se incrementa desde  $R_z = 2.5R_x$  hasta  $R_z = 6.6R_x$ , dejando  $R_x$  fijo. Las dos curvas que se presentan en cada gráfica corresponden a elipses con  $R_x = 10$ y 15 nm y la longitud de onda del campo incidente es  $\lambda = 400$  nm en todos los casos. Para



Figura 9: Módulo cuadrado del campo magnético en la región del campo cercano al nanoalambre en escala logarítmica. La longitud de onda incidente es  $\lambda = 400$  nm y el campo incide a lo largo del eje  $x_1$  positivo. (a) Campo esparcido a la frecuencia fundamental. (b) Campo esparcido al doble de la frecuencia.

 $\theta = 90^{\circ}$ ,  $R_x$  es paralelo a la dirección de polarización del campo incidente y cuando  $\theta = 0^{\circ}$ , es paralelo a la dirección de propagación de la onda incidente.

En 12(a), (b) y (c),  $R_x = 10$  nm y el segundo armónico tiene una resonancia bien definida en p = 4.5. La eficiencia para  $\theta = 90^{\circ}$  es cerca de 3 órdenes de magnitud mayor que para  $\theta = 0^{\circ}$ . La resonancia es mucho más fuerte (~750 veces) cuando el semieje menor  $R_x$  de la elipse está alineado con la dirección del campo incidente.

En el caso de  $R_x = 15$  nm se distinguen 2 resonancias cuando  $\theta = 0^\circ$  o  $45^\circ$ , en p = 3.8 y p = 6.6, y solo una cuando  $\theta = 90^\circ$  para p = 3.8. Esta última es aproximadamente 2 órdenes de magnitud mayor que las resonancias en  $\theta = 0^\circ$ . Las dos líneas verticales señaladas en 12(a) para la elipse con  $R_x = 15$  nm corresponden a resonancias que excitan distintos modos,



Figura 10: Notación empleada para ilustrar la situación física en el esparcimiento por nanoalambres con sección transversal elíptica.



2.5 < p < 6.6

Figura 11: El parámetro p y su relación con la elipse para 2 orientaciones diferentes.

como se muestra a continuación.

Los patrones angulares de campo lejano correspondientes a estas elipses se presentan en la figura 13. En 13(a) se muestra el patrón angular a  $\omega$  y en 13(b) el patrón a  $2\omega$  para elipses con p = 3.8 y 6.6 y  $R_x = 15$  nm.



Figura 12: Eficiencia de esparcimiento  $Q_{pp}(2\omega)$  en función del parámetro p para (a)  $\theta = 0^{\circ}$ , (b)  $\theta = 90^{\circ}$  y (c)  $\theta = 45^{\circ}$ . El campo incide en dirección del eje  $x_1$ y su longitud de onda es  $\lambda = 400$  nm.

Vemos que estas dos resonancias corresponden a modos distintos: en p = 3.8 el patrón de radiación de campo lejano a la frecuencia fundamental, aunque un poco asimétrico, está dominado por un modo dipolar. El patrón angular para el segundo armónico tiene un comportamiento cuadrupolar. Por otro lado, para p = 6.6 el patrón en el caso lineal sigue estando dominado por el modo dipolar, pero la presencia de otros modos es más importante y esto hace que el patrón sea asimétrico. Esto se debe a que p = 6.6 corresponde a un semieje más largo que el que se tiene con p = 3.8 y las variaciones espaciales del campo en el nanoalambre excitan otros modos. El patrón en campo lejano para el segundo armónico es de orden más alto que el cuadrupolar y contiene variaciones angulares más finas.

En los cálculos presentados hasta esta sección las resonancias en el esparcimiento aparecen



Figura 13: Patrones de radiación a la frecuencia fundamental (a) y al segundo armónico (b) para un nanoalambre elíptico con  $R_x = 15$  nm, p = 3.88 y 6.07, a una longitud de onda  $\lambda = 400$  nm. La relaciones de aspecto p de los nanoalambres corresponden a las líneas verticales señaladas en la figura 12(a).

en la parte más energética del espectro visible e incluso en el ultravioleta. Con el propósito de encontrar resonancias a longitudes de onda más largas, se exploró la respuesta del segundo armónico en elipses con  $p = R_z/R_x$  entre 8 y 10 para  $R_x = 100$  nm y  $\theta = 90$ o.

La figura 14 muestra en escala logarítmica diferentes curvas de  $Q_{pp}(2\omega)$  como función de la longitud de onda para p = 8, 9, 9.5 y 10. La principal característica de estas resonancias es que son entre 2 y 5 órdenes de magnitud mayores que las de un cilindro con radio igual a 100 nm. Vemos también que la frecuencia de resonancia se recorre hacia el rojo si la elipse se hace más angosta. Aunque no se muestran las gráficas, es importante mencionar que la respuesta del esparcimiento lineal está fuera de resonancia en todos los casos.

Por último, la figura 15 muestra un par de mapas del módulo cuadrado del campo cercano esparcido al doble de la frecuencia  $|\psi_p(\mathbf{r}|2\omega)_{sc}|^2$ . En estos mapas, la relación de los ejes de la elipse es p = 6,  $R_x = 10$  nm. El campo incidente es una onda plana en la dirección horizontal positiva en ambos casos. En 15(a),  $\theta = 90^\circ$  y  $R_z$  está alineado con dirección de propagación del campo incidente. El campo esparcido en este caso tiene una forma cuadrupolar. En la dirección de propagación del campo incidente prácticamente no se genera segundo armónico. En 15(b) la elipse tiene una inclinación de  $-45^\circ$  repecto al eje  $x_3$ . En este caso se genera



Figura 14: Eficiencia de esparcimiento a  $2\omega$  como función de la longitud de onda para elipses con relaciones de aspecto p = 8, 9, 9.5 y 10. La longitud de onda incidente  $960 \le \lambda \le 1440$  nm se encuentra en el infrarrojo cercano.

segundo armónico en dirección del haz incidente, ya que la partícula no es simétrica con respecto a él. A pesar de esto, la partícula tiene dos ejes de simetría sobre los cuales el segundo armónico es mucho más débil.

## 4.2.3. Cuadrados, triángulos y variaciones

En esta sección se presentan cálculos espectrales de nanoalambres de plata con diferentes secciones transversales como cuadrados, rectángulos y triángulos, con diferentes características. La figura 16 muestra las formas consideradas para la sección transversal del nanoalambre y la notación empleada para describir la geometría.

En la figura 17 se muestra  $Q_{pp}(2\omega)$  en función de la longitud de onda para secciones



Figura 15: Mapa del módulo cuadrado del campo magnético  $|H_2(\mathbf{r}|2\omega)|^2$  para (a) una elipse alineada a la dirección de propagación del campo incidente y (b) a un ángulo de  $-45^{\circ}$  respecto a la dirección de polarización del campo incidente. La longitud de onda del campo incidente es  $\lambda = 820$  nm.

transversales cuadradas y triangulares con dimensiones de  $L_x = L_z = 20$  nm. La longitud de onda incidente se varía linealmente en el intervalo  $200 \le \lambda \le 250$  nm. El rango de frecuencias en donde ocurren las resonancias se encuentra cerca de la frecuencia de Frölich para cilindros y éstas se recorren hacia frecuencias más bajas cuando aumenta el tamaño del nanoalambre.

Ya que estas resonancias se encuentran en el ultravioleta, se explora la respuesta de partículas de plata con mayor tamaño y formas especiales (variaciones de cuadrados y triángulos), con el objetivo de recorrer las resonancias que ocurren a la frecuencia fundamental. En casos anteriores encontramos situaciones en las que se excitan resonancias plasmónicas en el segundo armónico, a pesar de que en  $Q_p(\omega)$  no alcanzamos a excitar el plasmón localizado de superficie. En la figura 4(b), por ejemplo, vemos que para cilindros de plata se excita claramente la resonancia del plasmón de superficie localizado en el esparcimiento de luz al



Figura 16: Notación empleada para describir la geometría de las partículas con sección transversal cuadrada, triangular y sus variaciones.

doble de la frecuencia.

Al recorrer la resonancia de  $Q_p(\omega)$  hacia longitudes de onda más largas, podemos explorar otro caso de excitación del segundo armónico, ya que ahora la resonancia a la frecuencia fundamental podría provocar otra al doble de la frecuencia. Por esta razón se modelan partículas diferentes y tamaños superiores a los casos de la figura 17.

En las figuras 18(a) y 18(c) se presentan cálculos de las eficiencias de esparcimiento a  $\omega$  y 2 $\omega$  como función de  $L_x$  para cuadrados con h = 0 y  $h = L_x/6$  y en 18(b) y 18(d) se muestran para triángulos con  $L_x = L_z$  y con h = 0 y  $L_x/14$ . En todos los casos el parámetro  $L_x$  se barre entre 200 a 300 nm. La longitud de onda incidente es de  $\lambda = 820$  nm.

En 18(a) y 18(c), las eficiencias para los cuadrados con h = 0 no presentan resonancias en este rango espectral. Para  $h = L_x/6$ , se alcanza a excitar una resonancia a la frecuencia fundamental y otra en el segundo armónico. La resonancia excitada a la frecuencia fundamental en 18(a) es un orden de magnitud mayor que la de los cuadrados con h = 0. En 18(c), la resonancia del segundo armónico cuando  $h = L_x/6$ , es 2 órdenes de magnitud mayor que cuando h = 0 y el pico de la resonancia es más angosto que la resonancia a  $\omega$ .



Figura 17: Eficiencia de esparcimiento para el segundo armónico para cuadrados y triángulos para ángulos de incidencia  $\theta_{inc} = 0^{\circ}$  (a) y 45° (b). Las dimensiones de ambos tipos de nanoa-lambres son  $L_x = L_z = 20$  nm.

En 18(b), a la frecuencia fundamental, el nanoalambre con sección transversal triangular y h = 0 no presenta resonancias. Cuando  $h = L_x/14$ , la eficiencia lineal es ligeramente mayor que cuando h = 0 pero no presenta una resonancia. Por otro lado, en 18(d), el segundo armónico presenta resonancias en ambos casos (h = 0 y  $h = L_x/14$ ), pero para partículas con diferentes dimensiones. En nanoalambres con  $h = L_x/14$ , la resonancia es 2 órdenes de magnitud mayor.

Una característica importante que tienen en común estas curvas es que la magnitud del segundo armónico cambia drásticamente cuando los lados del cuadrado o triángulo presentan un hundimiento o valle (ver figura 16). Los máximos que se observan en las curvas para el segundo armónico son 2 órdenes de magnitud mayores en los polígonos con valles que en las


Figura 18: (a)-(b) Eficiencia de esparcimiento a  $\omega$  y (b)-(c) a  $2\omega$  como función de  $L_x$  para partículas cuadradas, triangulares, variaciones de un cuadrado y variaciones de un triángulo. La longitud de onda del campo incidente es  $\lambda = 820$  nm. El campo incide a lo largo del eje  $x_1$  positivo.

figuras con caras planas.

En la figura 19 se presentan patrones de radiación de campo lejano para nanoalambres cuadrados, triangulares y variaciones de estas formas. Las líneas verticales en los máximos de  $Q_{pp}(2\omega)$  en la figura 18 (c) y (d) corresponden a la longitud  $L_x$  de estos nanoalambres. La longitud de onda incidente es  $\lambda = 820$  nm. En 19(a) se presenta el patrón para el cuadrado y el triángulo cuando h = 0. El subíndice de h señalado en cada patrón indica si la sección transversal del nanoalambre es cuadrada  $(h_C)$  o triangular  $(h_T)$ . Vemos que los patrones presentan características cuadrupolares pero no son simétricas, ya que también se excitan modos de orden mayor y aparecen variaciones angulares más finas. Por otro lado, en 19(b) se presentan los patrones del cuadrado con  $h_C = L_x/6$  y el triángulo con  $h_T = L_x/14$ . En este caso, a diferencia de los nanoalambres con caras planas  $(h_{C,T} = 0)$ , el patrón cuadrupolar no es el dominante y se excitan modos de orden mayor. El patrón para el triángulo con  $h_T = L_x/14$  presenta 6 lóbulos y el del cuadrado con  $h_C = L_x/6$  presenta 8.



Figura 19: Patrón de radiación de campo lejano para nanoalambres con secciones transversales cuadradas y triangulares con caras planas (a) y para nanoalambres con secciones transversales cuadradas y triangulares con caras hundidas (b). Las dimensiones de los nanoalambres cuadrados son  $L_x = L_z = 287$  nm y  $L_x = L_z = 230$  para los nanoalambres triangulares. Estos valores de  $L_x$  y  $L_z$  corresponden a las líneas verticales en la figura 18 (c) y (d). La longitud de onda del campo incidente es  $\lambda = 820$  nm

En la figura 20 se presenta de manera resumida los diferentes órdenes de magnitud en que se encuentra la respuesta del segundo armónico  $Q_{pp}(2\omega)$  para nanoalambres con diferentes formas. En estos cálculos se ilumina con una onda plana con una longitud de onda que se varía entre 800 y 870 nm. Se incluye el caso de un cilindro y una elipse. Estas curvas ilustran el hecho de que la forma de la partícula puede tener un efecto significativo en la eficiencia de la GSA. En la figura 20 observamos diferencias hasta por 5 órdenes de magnitud.

Para finalizar esta sección, en las figuras 21 y 22 se presentan mapas de campo cercano del módulo cuadrado del campo magnético  $|H_2(\mathbf{r}|2\omega)|^2$  para nanoalambres de plata con sección transversal triangular y cuadrada. El campo incidente tiene una longitud de onda de  $\lambda = 820$  nm. En la figura 21 se calcula la distribución del campo en la vecindad de un nanoalambre triangular iluminado a diferentes ángulos. Las características del triángulo son  $L_x = 155$  nm y  $L_z = 140$  nm . Vemos que en 21 (a), el campo incidente se propaga a lo largo del eje de simetría del nanoalambre (eje  $x_3$  negativo) y que a lo largo de este eje prácticamente no se genera segundo armónico. En las figuras 21 (b)-(d) el campo incide a un ángulo  $\theta_{inc}$  respecto al eje  $x_3$ .



Figura 20: Eficiencia de esparcimiento a  $2\omega$  para partículas con diferente sección transversal.

En 21(a), la generación de segundo armónico es muy baja a lo largo de la dirección del campo incidente. Como ya hemos discutido en otros casos, esto es consecuencia de la simetría del problema. Sin embargo, alrededor de las esquinas inferiores del nanoalambre el campo del segundo armónico es varios órdenes de magnitud más intenso. En 21(b) el ángulo de incidencia es  $\theta_{inc} = 30^{\circ}$ . Ya que se pierde la simetría con respecto a la dirección de propagación del campo, sí se genera segundo armónico en esta dirección. En 21(c) el campo incide a un ángulo  $\theta_{inc} = 60^{\circ}$  y el módulo cuadrado del campo presenta una región de baja intensidad, cerca de la dirección de retroesparcimiento. Esto se debe a que los lados del triángulo y sus ángulos internos son aproximadamente iguales. Por esto, cuando el campo incide a un ángulo igual al del triángulo, aún puede distinguirse este mínimo, que es consecuencia de la simetría del triángulo. En 21(d), a un ángulo  $\theta_{inc} = 90^{\circ}$ , no existe la simetría de inversión con respecto a la dirección de propagación del campo y se genera segundo armónico en la dirección de propagación del campo incidente.

Mapas del mismo tipo se presentan en la figura 22 para nanoalambres cuadrados con  $L_x = L_z = 160$  nm. De la misma manera que en el caso anterior, en los diferente mapas (figura 22), se presenta el módulo cuadrado del campo magnético para diferentes ángulos de incidencia, que en este caso son  $\theta_{inc} = 0^{\circ}, 11^{\circ}, 22^{\circ}$  y 45°.

En la figura 22(a), la línea oscura (de menor magnitud) sobre el eje  $x_3$  indica la dirección de propagación del campo, de arriba hacia abajo. Esta línea se debe, igual que en el caso anterior, a la simetría de inversión del nanoalambre. En la figura 22(b)  $\theta_{inc} = 11^{\circ}$ , el campo esparcido al doble de la frecuencia presenta diversos lóbulos y un mínimo cerca de la esquina superior derecha del cuadrado. En la figura 22(c)  $\theta_{inc} = 22^{\circ}$ , la forma del campo en la vecindad del nanoalambre es cuadrupolar con lóbulos casi paralelos a  $L_x$  y  $L_z$ . A este ángulo de incidencia se alcanza a definir una línea de baja intensidad en dirección del campo incidente. En la figura 22(d) y (b)  $\theta_{inc} = 45^{\circ}$ , se forman líneas perpendiculares con muy baja intensidad en los ejes de simetría del cuadrado. El campo esparcido posee lóbulos de forma cuadrupolar paralelos a  $L_x$  y  $L_z$ . En todos los casos, la eficiencia tiene el mismo orden de magnitud, mientras que la distribución espacial del campo depende fuertemente de la dirección del campo incidente.

## 4.3. Generación de segundo armónico con iluminación estructurada.

En esta sección se presentan resultados del mismo tipo que en las anteriores secciones, modificando la forma de iluminar la partícula. En los casos anteriores se calcula la respuesta



Figura 21: Módulo cuadrado del campo magnético  $|H_2(\mathbf{r}|2\omega)|^2$  en la cercanía de nanoalambres triangulares para ángulos de incidencia  $\theta = 0^\circ$  (a),  $30^\circ$  (b),  $60^\circ$  (c), y  $90^\circ$  (d). La longitud de onda del campo incidente es  $\lambda = 820$  nm. El vector del campo incidente se ilustra en la parte superior de cada mapa.

cuando se ilumina con una onda plana que incide sobre la partícula de manera perpendiculara su dirección de invariancia. Ahora suponemos que la partícula se ilumina con dos ondas planas monocromáticas de la misma frecuencia, pero que viajan en direcciones diferentes, que también son perpendiculares a la dirección de invariancia de la partícula. La principal diferencia en este caso es que la posición relativa de la partícula respecto al patrón de interferencia es importante.

La geometría considerada se ilustra en la figura 23. Dos haces de luz inciden en direcciones diferentes y perpendiculares al eje del cilindro. Consideramos primero el caso de cilindros de plata y sus patrones de radiación a  $2\omega$ . Para facilitar la evaluación de resultados, la figura 24



Figura 22: Módulo cuadrado del campo  $H_2(\mathbf{r}|2\omega)$  en nanoalambres cuadrados para diferentes ángulos de incidencia $\theta = 0^{\circ}, 11^{\circ}, 22^{\circ} \mathbf{y} 45^{\circ}$ .

muestra el efecto de la interferencia en el patrón de radiación en campo lejano para un cilindro con radio R = 20 nm a una longitud de onda incidente de 400 nm. Los diferentes patrones están normalizados a 1 en todos los casos. El cilindro se encuentra en el origen del sistema de coordenadas principal, esta información es importante ya que la respuesta electromagnética depende de la posición del cilindro con respecto del patrón de interferencia.

Se aprecia que el patrón cambia dependiendo de la orientación de las franjas de interferencia del campo incidente. Vemos que a la frecuencia fundamental (figura 24(a) y (c)), la respuesta dipolar es dominante y los lóbulos del patrón dipolar tienden a alinearse con las franjas del patrón de interferencia. Por otro lado, el patrón de radiación del segundo armóni-



Figura 23: Descripción de la geometría de esta sección. Dos ondas planas inciden sobre la partícula y forman un patrón de interferencia cuyas franjas dependen del ángulo  $\theta_{int}$ .

co (figura 24(b) y (d)), también tiende a alinearse con las franjas, al menos para ángulos de interacción menores a 90 grados. Para ángulos mayores, el patrón cambia considerablemente. Entre 90 y 150 grados, a pesar de que los lóbulos se alinean con las franjas, uno de los lóbulos se hace cada vez más pequeño a comparación de los otros hasta que desaparece alrededor de 140 grados. Entre 150 y 165 grados, el patrón del segundo armónico cambia drásticamente hasta recuperar una forma cuadrupolar, lo que no sucede con el patrón dipolar a la frecuencia fundamental. Algunos de los patrones que se obtienen en este intervalo, entre 150 y 165 grados, se muestran en la parte inferior de la figura 25.

En la parte superior de la figura 25 hacemos notar que no todos los patrones tienen la misma magnitud. Para esto, graficamos  $Q_p(\omega)$  y  $Q_{pp}(2\omega)$  como función del ángulo al que interfieren los haces. Recordemos que el valor de estas eficiencias es la integral de  $q_p(\theta|\omega)$  y  $q_{pp}(\theta|2\omega)$  sobre todos los ángulos. Vemos entonces que tanto el patrón de radiación como su magnitud cambian dependiendo de la orientación y frecuencia espacial del patrón de interferencia.

Otra característica importante en la generación de segundo armónico con iluminación



Figura 24: Patrones de radiación correspondientes al esparcimiento de una partícula cilíndrica iluminada por dos ondas planas que interfieren a un ángulo  $\theta_{int}$ . En el centro de la figura se muestran los patrones de interferencia en que está inmersa la partícula. En todos los casos la partícula está en el centro del patrón de franjas.

estructurada es la posición en la que se encuentra la partícula respecto a las franjas de interferencia. Como se mencionó anteriormente, estas franjas constituyen campos con variaciones espaciales comparables a los tamaños de los nanoalambres estudiadios aquí. Con el propósito de ilustrar esto, en la figura 26 se presentan las eficiencias  $Q_p(\omega)$  y  $Q_{pp}(2\omega)$  en función de la posición del nanoalambre en el patrón de franjas.

En la figura 26(a), se ilustra el cilindro considerado, que tiene las mismas características que en el caso anterior (R = 20 nm) y se ilumina con dos ondas planas con longitud de onda  $\lambda = 400$  nm. Las ondas interfieren a un ángulo de  $\theta_{int} = 180^{\circ}$  e inciden a lo largo del eje  $x_1$ . El periodo de las franjas es de 200 nm. En 26 (b) se grafica la eficiencia de esparcimiento  $Q_p(\omega)$ para diferentes posiciones del nanoalambre en el campo de excitación. En estas gráficas, el



Figura 25: Eficiencias de esparcimiento  $Q_p(\omega)$  y  $Q_{pp}(2\omega)$  en función del ángulo de interferencia  $\theta_{int}$ . La parte inferior muestra algunos patrones de radiación producidos a  $2\omega$  correspondientes a la zona señalada en  $Q_{pp}(2\omega)$ .

nanoalambre es colocado a lo largo del eje  $x_1$  entre  $x_0 = -10$  y  $x_0 = 10$  nm, tomando en cuenta que en  $x_0 = 0$ , el nanoalambre se encuentra en la posición mostrada en la figura 24 cuando  $\theta_{int} = 180^{\circ}$ .

Vemos que al mover la partícula en el patrón de interferencia por unos cuantos nanómetros  $Q_p(\omega)$  oscila rápidamente. En la figura 26 (c) se grafica la eficiencia a  $2\omega$  correspondiente. Como en el caso lineal, la eficiencia del segundo armónico  $Q_{pp}(2\omega)$  oscila al mover la partícula unos cuantos nanómetros, pero en este caso el patrón de las oscilaciones es diferente y posee una frecuencia más alta. Podemos observar que a la frecuencia fundamental o a la del segundo armónico se obtienen eficiencias ligeramente mayores si movemos al nanoalambre del origen del patrón. Sin embargo, la eficiencia decrece hasta por 2 órdenes de magnitud



Figura 26: Ilustración del campo incidente sobre el nanoalambre (a). Las ondas planas incidentes interfieren a un ángulo  $\theta_{int} = 180^{\circ}$ . Eficiencias de esparcimiento  $Q_p(\omega)$  (b) y  $Q_{pp}(2\omega)$  (c) en función de la posición del nanoalambre en el patrón de franjas. La longitud de las ondas incidentes es  $\lambda = 400$  nm y el periodo de las franjas es 200 nm.

cuando colocamos el nanoalambre en ciertas zonas del patrón de franjas.

Con el propósito de ilustrar el efecto de mover la posición relativa del nanoalambre con el patrón de franjas, se presentan algunos ejemplos de mapas de intensidad en la vecindad de nanoalambres con secciones transversales triangulares.

En la figura 27 se muestra el módulo cuadrado del campo magnético para un nanoalambre con sección transversal triangular. El nanoalambre es iluminado por dos ondas planas con longitud de onda  $\lambda = 1064$  nm haciendo un ángulo  $\theta_{int} = 90^{\circ}$ , como se ilustra en la parte superior de la figura. Las dimensiones del triángulo son  $L_x = 250$  nm y  $L_z = 225$  nm. La longitud de onda del campo incidente es  $\lambda = 1064$  nm y el periodo de las franjas es de 750 nm.

En las figuras 27 (a) y (d) se ilustran las dos posiciones consideradas para el nanoalambre en el patrón de franjas. En 27 (b) y (e) se presenta el módulo cuadrado del campo magnético total a la frecuencia  $\omega$  en la vecindad del nanoalambre. En 27 (c) y (f) se muestra la distribu-



Figura 27: Mapas de campo cercano para un nanoalambre triangular iluminado por dos ondas planas que interfieren con un ángulo  $\theta_{int} = 90^{\circ}$ , con la geometría mostrada en la parte superior. Se muestran los mapas del módulo cuadrado del campo magnético incidente ((a) y (d)), los mapas del módulo cuadrado del campo magnético total a  $\omega$  ((b) y (e)) y a  $2\omega$  ((c) y (f)). En la parte superior, el nanoalambre se encuentra en el centro del patrón de franjas, mientras que en la parte inferior el patrón de franjas se ha recorrido 200 nm hacia el lado derecho.

ción del campo a la frecuencia del segundo armónico. En 27 (b), la presencia del nanoalambre distorsiona las franjas de interferencia de tal manera que el campo es simétrico con respecto al eje de simetría del nanoalambre. Como consecuencia, el segundo armónico en 27 (c) es prácticamente cero a lo largo del eje de simetría del problema. Por otro lado, en 27 (d), el nanoalambre se encuentra más cerca de una franja oscura y esto resulta en que el campo total a  $\omega$  en 27 (e) no sea simétrico con respecto al eje de simetría del nanoalambre. En la figura 27 (f) se muestra el segundo armónico generado. Ya que el campo de excitación (figura 27 (e)) no es simétrico con respecto al eje de simetría del nanoalambre, sí se genera segundo armónico sobre este eje.



Figura 28: Mapas de campo cercano para un nanoalambre triangular iluminado por dos ondas planas que interfieren con un ángulo  $\theta_{int} = 90^{\circ}$ , con la geometría mostrada en la parte superior. Se muestran los mapas del módulo cuadrado del campo magnético incidente ((a) y (d)), los mapas del módulo cuadrado del campo magnético total a  $\omega$  ((b) y (e)) y a  $2\omega$  ((c) y (f)). En la parte superior, el nanoalambre se encuentra en el centro del patrón de franjas, mientras que en la parte inferior el patrón de franjas se ha recorrido 250 nm hacia la izquierda.

En la figura 28 se presentan mapas de campo cercano del módulo cuadrado del campo magnético. De manera similar al caso anterior, se calcula la distribución del campo para un nanoalambre en diferentes posiciones dentro del patrón de franjas, pero aquí el nanoalambre posee una sección transversal ligeramente diferente y las caras del triángulo presentan un hundimiento  $h = L_x/6$  (ver figura 16). Las dimensiones del triángulo son  $L_x = 240$  nm y  $L_z = 216$  nm, la longitud de onda del campo incidente es  $\lambda = 1064$  nm y el periodo de las franjas es de 750 nm. En 28 (a) y (d) se presentan las dos posiciones consideradas para el nanoalambre en el patrón de franjas. En 27 (b) y (e) se presenta el módulo cuadrado del campo magnético total a  $\omega$  y en 27 (c) y (f) se presenta el módulo cuadrado del campo magnético a  $2\omega$ . A la frecuencia fundamental en la figura 28 (b), el módulo cuadrado del campo magnético total es simétrico con respecto al eje de simetría del nanoalambre. Vemos en la figura 28 (c) que, en comparación con las zonas más intensas, la generación de segundo armónico es menor por varios órdenes de magnitud sobre este eje. Por otro lado, en la figura 28(d), el nanoalambre se encuentra más cerca de la franja oscura. Como resultado, en 28 (e), vemos que el módulo cuadrado del campo magnético total se distorsiona y no es simétrico con respecto al eje de simetría del nanoalambre. Estas variaciones espaciales a la frecuencia fundamental se reflejan en la generación del segundo armónico en la figura 28(d). El campo al doble de la frecuencia es esparcido en dirección de uno de los haces incidentes.

Por último, se resumen los resultados obtenidos en este capítulo y se discuten brevemente las características de la GSA con base en ellos. El caso de cilindros se analizó en detalle utilizando un formalismo tipo-Mie para obtener de manera analítica las frecuencias a las que ocurren las resonancias de los distintos modos. Se encontró que para el segundo armónico, el modo de menor orden que se excita en cilindros es el cuadrupolar. En nanoalambres con sección transversal elíptica, la eficiencia del segundo armónico puede incrementarse significativamente cuando la sección transversal tiene una relación de aspecto alta  $(p \sim 10)$  y la frecuencia de resonancia puede manipularse en función de ella. También se estudió el caso de secciones transversales con formas irregulares, como cuadrados, triángulos o variaciones de estas formas. En este caso, se encontró que al modificar las caras del nanoalambre, de manera que éstas tengan un hundimiento o valle, la eficiencia de la GSA se puede incrementar por varios órdenes de magnitud. Por otro lado, cuando iluminamos al nanoalambre con un patrón de interferencia, podemos observar efectos que no se observan al iluminar con una onda plana. Estos efectos dependen de la posición del nanoalambre en el patrón de franjas y la frecuencia espacial de las franjas. Dichos efectos se reflejan en oscilaciones de la eficiencia de esparcimiento a  $\omega$  y  $2\omega$  cuando cambiamos la posición de la partícula, así como en el patrón angular de radiación de campo lejano y en los mapas de intensidad de campo cercano mostrados.

Estos resultados sugieren que es posible manipular la magnitud de la eficiencia del segundo armónico con la forma de la sección transversal del nanoalambre y la dirección de la radiación a  $2\omega$  esparcida. En este capítulo se presenta un resumen del contenido de la tesis, en lo que respecta a formalismos teóricos y numéricos presentados, así como los principales resultados obtenidos y las conclusiones a las que llegamos con base en ellos. El tema central de la tesis es la generación de segundo armónico en medios centrosimétricos y, en particular, en partículas metálicas bidimensionales (nanoalambres).

El análisis teórico presentado en este trabajo se deriva de dos formalismos disponibles en la literatura (Mendoza y Mochán, 1996; Valencia *et al.*, 2003). El primero (Valencia *et al.*, 2003), está basado en el modelo de la polarización de segundo orden dado por Bloembergen *et al.* (1968). Utilizando las condiciones de frontera para el campo al doble de la frecuencia, es posible calcular la respuesta segundo orden de la superficie o de una interface entre dos medios. Las susceptibilidades no lineales de la superficie pueden ser calculadas a partir de la expresión dada por Bloembergen *et al.* (1968), utilizando el modelo del gas de electrones libres para la permitividad. Para calcular estas susceptibilidades de superficie se asume que, en la frontera, el cambio de un medio a otro ocurre en una distancia que es mucho menor a la longitud de onda.

En el segundo formalismo, Mendoza y Mochán (1996) utilizan un modelo clásico que describe el movimiento de un electrón ligado a un núcleo, lo que llaman una entidad polarizable. Estas entidades polarizables responden de manera armónica al campo monocromático aplicado, como en el modelo de Lorentz para electrones ligados. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, las variaciones espaciales del campo generan otros campos que no dependen linealmente del campo de excitación.

Utilizando las ecuaciones de Maxwell es posible utilizar esta descripción microscópica del medio para obtener una polarización de segundo orden (macroscópica). Con esto, se puede describir la generación de segundo armónico o suma de frecuencias en medios isotrópicos y centrosimétricos. De esta expresión para la polarización de segundo orden se puede obtener la respuesta (de segundo orden) de la superficie del medio. Al calcular la respuesta macroscópica del medio, se encuentra que si la distancia en la que ocurre la transición entre un medio y otro es mucho menor a la longitud de onda, las susceptibilidades de segundo orden de la superficie no dependen de la manera en que esta transición ocurre. Esto fue señalado por Mendoza y Mochán (1996), aunque también se cumple con la polarización de segundo orden dada por Bloembergen *et al.* (1968). Se ha asumido que todas las entidades polarizables responden de la misma manera al campo, por lo que se ignoran los efectos que pudieran causar los cambios en la configuración electrónica que puede ocurrir en la frontera. Similarmente, este modelo no toma en cuenta efectos de la red cristalina del medio (anisotropía).

El modelo propuesto por Mendoza y Mochán (1996) se puede utilizar para calcular la respuesta de dieléctricos o semiconductores, como el silicio. A pesar de las grandes diferencias entre las propiedades ópticas (lineales) de medios dieléctricos y metálicos, la generación del segundo armónico puede describirse analíticamente de la misma forma para ambos. Esto es analizado en la sección 2.2.2 del capítulo 2 y se debe a que al calcular las susceptibilidades de la superficie, en cualquiera de los dos modelos, se obtienen las mismas expresiones cuando éstas son escritas en términos de la permitividad.

En el desarrollo del formalismo utilizado aquí, se hicieron varias suposiciones. Entre las más importantes está la suposición de que la longitud de onda es mucho más grande que la distancia en la que ocurre la transición de un medio a otro al cruzar la superficie. Esto tiene consecuencias importantes en el cálculo de las susceptibilidades, por lo que es interesante explorar las consecuencias de relajar esta aproximación. Otra suposición importante es que todas las entidades que se polarizan en el medio responden de la misma forma al campo aplicado. Esta puede ser una buena aproximación para el campo lejos de la superficie pero, en la frontera, los cambios en la configuración electrónica del metal pueden ocasionar cambios en la respuesta del segundo armónico de la superficie. En este trabajo, la contribución al segundo armónico producido en la superficie, se debe principalmente a la variación de la componente normal del campo a través de la superficie.

También se realizaron cálculos analíticos de la polarización no lineal, los cuales exploran la idea de incluir diferentes tipos de respuesta en un mismo modelo. Los diferentes tipos de respuesta considerados son el del gas de electrones libres y el de las entidades polarizables. En el formalismos de Mendoza y Mochán (1996), solo se considera éste último, mientras que en la polarización dada por Bloembergen *et al.* (1968), se consideran solamente los electrones libres. Cuando incluimos los dos modelos en una expresión para la permitividad  $\epsilon(\omega)$ , se encuentra que las constantes no lineales  $\alpha, \beta$  y  $\gamma$  dependen de parámetros del modelo utilizado. La situación no es satisfactoria desde el punto de vista físico, pues estos parámetros no son únicos y esto hace que las constantes dependan del modelo escogido para la permitividad. Esto constituye entonces un intento fallido de generalizar los dos modelos mencionados.

En lo que respecta a los métodos numéricos, en este trabajo se utilizó el formalismo desarrollado por Valencia *et al.* (2003) para calcular la generación de segundo armónico de partículas de plata bidimensionales. Utilizando el método de la ecuación integral desarrollado por Maradudin *et al.* (1990), descrito en el capítulo 3, se obtienen aproximaciones numéricas a las soluciones exactas de las ecuaciones de Maxwell. En todos los casos calculados, el campo eléctrico incidente y el segundo armónico generado están polarizados en el plano de incidencia (polarización  $\mathbf{p}$ ). Esta combinación de polarizaciones es la que genera radiación de segundo armónico más intensa.

En el capítulo de resultados estudiamos primero el caso de cilindros de plata y estudiamos las resonancias plasmónicas para cilindros con radios entre 10 y 100 nm, utilizando el modelo del gas de electrones para la permitividad. La región del espectro electromagnético en donde ocurren las resonancias es el ultravioleta, en longitudes de onda alrededor de 200 nm. Se analizaron las resonancias con una teoría tipo Mie, que permite determinar los distintos modos excitados. Se encontró que bajo iluminación con ondas planas, el modo de orden menor que puede ser excitado en el segundo armónico es cuadrupolar. Los resultados obtenidos con el método integral fueron comparados y validados con los resultados de un método de tipo Mie, tanto a la frecuencia fundamental como en el segundo armónico. A partir de estos resultados, podemos concluir que los cálculos realizados con el método integral son consistentes con la teoría tipo Mie utilizada y que la radiación generada al segundo armónico tiene contribuciones de órdenes altos que aquella generada a la frecuencia fundamental.

Los cálculos presentados en este trabajo representan una aproximación de la respuesta electromagnética de segundo orden en partículas de plata. Aunque las resonancias en el ultravioleta calculadas están basadas en el modelo del GEL y no reflejan el comportamiento real de la plata, ilustran la manera en que se excitan diferentes modos cuando se incrementa el tamaño de la partícula. A longitudes de onda más largas ( $\lambda > 400$  nm), las propiedades ópticas descritas por el modelo del gas de electrones describen de mejor manera la respuesta de la plata y los cálculos presentados en esta región espectral representan una mejor aproximación que aquellos a frecuencias más altas.

También estudiamos la generación de segundo armónico por partículas con diferentes formas como elipses, triángulos, cuadrados y variaciones de éstas. En términos de la longitud de onda  $\lambda$ , las partículas estudiadas aquí tienen tamaños en un rango entre  $\lambda/20$  y  $\lambda/4$  (a la frecuencia fundamental). Por lo tanto, en comparación con la longitud de onda del segundo armónico, los tamaños de las partículas están entre  $\lambda/10$  y  $\lambda/2$ . Esto tiene como consecuencia que la aproximación cuasi-estática, en la que las variaciones espaciales del campo en la partícula se desprecian, no sea una buena aproximación en muchos de los casos estudiados aquí.

Para el caso de elipses se analizó el efecto que ocasiona cambiar la relación entre sus ejes de simetría. Con el objetivo de recorrer las resonancias hacia el rojo, se exploraron diferentes relaciones entre los ejes de la elipse. Calculamos curvas espectrales que indican que, en comparación con un cilindro de tamaño similar (100 nm), la generación de segundo armónico es entre 4 y 5 órdenes de magnitud mayor para elipses alargadas (ver Figura 14). Además, estas resonancias en el segundo armónico ocurren en regiones del visible, entre 480 y 770 nm, de manera que el campo de excitación está en el infrarrojo cercano.

Se introdujeron variaciones a las figuras cuadradas y triangulares, de forma que los lados del polígono ya no son planos y presentan una especie de hundimiento (ver figura 16). Estos valles en la partícula inducen un comportamiento resonante para ciertos tamaños del nanoalambre, ocasionando un incremento de 2 órdenes de magnitud en el segundo armónico (figura 17). Concluimos que con estas geometrías se pueden encontrar variaciones que favorezcan la generación del segundo armónico por varios órdenes de magnitud con respecto a lo que se obtiene con su forma original. En la mayoría de los casos estudiados, el patrón de radiación del segundo armónico en campo lejano posee características de modos cuadrupolares y de órdenes más altos.

Estos cálculos también nos permiten concluir que modificando la forma del nanoalambre es posible sintonizar la longitud a la que ocurre la resonancia del segundo armónico. Además, el orden de magnitud del segundo armónico puede incrementarse drásticamente en secciones transversales elípticas con relación de aspecto  $p \sim 10$  y en variaciones de la forma cuadrada o triangular en la sección transversal del nanoalambre.

Las consecuencias de la simetría de la partícula, o la falta de ella, tienen efectos importantes en la generación de segundo armónico. Esto se ilustra en mapas del módulo cuadrado del campo magnético presentados en el capítulo 4. La respuesta más intensa en los casos presentados aquí, para tamaños relativamente pequeños ( $\sim 20$  nm), es la de nanoalambres triangulares, lo que posiblemente está relacionado a la concentración de campo que inducen las puntas del triángulo a la frecuencia fundamental. La falta de simetría a lo largo de la dirección de iluminación también juega un papel importante y hemos visto que es posible manipular la dirección de la radiación de segundo armónico modificando la simetría de la nanopartícula con respecto a la dirección del campo incidente.

También estudiamos casos en los que se utiliza la interferencia de ondas planas como campo de excitación. En cilindros, las características del campo lejano son calculadas y analizadas para diferentes orientaciones y periodos del campo de excitación. Se analizaron distribuciones de campo cercano para nanoalambres de diferentes formas, tanto a la frecuencia fundamental como a la del segundo armónico.

Para el caso de cilindros, los cálculos de la respuesta del segundo armónico nos permite concluir que hay efectos que producen las variaciones espaciales del campo que no están presentes en la iluminación con ondas planas. Esto se ilustra con patrones angulares de radiación en campo lejano y cálculos de la eficiencia como función del ángulo que hacen los haces incidentes. En el caso de formas irregulares, el segundo armónico depende fuertemente de la simetría del campo de excitación. Podemos concluir que las características de esparcimiento del segundo armónico, en campo cercano y en campo lejano, pueden manipularse utilizando este tipo de campos de excitación y formas apropiadas de la sección transversal del nanoalambre.

Finalmente, considerando el tipo de resultados numéricos obtenidos en este trabajo, se proponen algunas posibilidades para continuarlo. Los cálculos realizados sugieren que es posible utilizar el patrón de radiación en campo lejano de la partícula, así como la distribución de campo cerca de ella, para diseñar arreglos de partículas que generen segundo armónico de alguna manera en particular, buscando efectos de interferencia constructiva en ciertas direcciones. En estos arreglos, es interesante explorar campos en que el segundo armónico puede intensificarse, ser guiado a través del arreglo o concentrado a alguna región espacial. Dado que esto depende fuertemente de las características con las que una partícula genera segundo armónico y la posición de cada partícula en el arreglo y en el campo de iluminación, consideramos que un paso importante en esta dirección ha sido dado en el trabajo que se describe en esta tesis.

## Lista de referencias

- Abramowitz, M. y Stegun, I. A. (1972). Handbook of mathematical functions: with formulas, graphs, and mathematical tables. Número 55. Courier Dover Publications.
- Bachelier, G., Butet, J., Russier-Antoine, I., Jonin, C., Benichou, E., y Brevet, P.-F. (2010). Origin of optical second-harmonic generation in spherical gold nanoparticles: Local surface and nonlocal bulk contributions. *Physical Review B*, 82(23): 235403.
- Bloembergen, N., Chang, R. K., Jha, S. S., y Lee, C. H. (1968). Optical second-harmonic generation in reflection from media with inversion symmetry. *Phys. Rev.*, **174**: 813–822.
- Bohren, C. F. y Huffman, D. R. (2008). Absorption and scattering of light by small particles. John Wiley & Sons.
- Boyd, R. (2008). Nonlinear Optics. Nonlinear Optics Series. Elsevier Science.
- Dadap, J., Shan, J., Eisenthal, K., y Heinz, T. (1999). Second-harmonic rayleigh scattering from a sphere of centrosymmetric material. *Physical review letters*, **83**(20): 4045.
- Franken, P. A., Hill, A. E., Peters, C. W., y Weinreich, G. (1961). Generation of optical harmonics. *Physical review letters*, 7(4): 118–120.
- Gielis, J. (2003). A generic geometric transformation that unifies a wide range of natural and abstract shapes. *American journal of botany*, **90**(3): 333–338.
- Guyot-Sionnest, P. y Shen, Y. (1988). Bulk contribution in surface second-harmonic generation. *Physical Review B*, 38(12): 7985.
- Hao, E., Schatz, G., Johnson, R., y Hupp, J. (2002). Hyper-rayleigh scattering from silver nanoparticles. The Journal of chemical physics, 117(13): 5963–5966.
- Jackson, D. (1975). Classical Electrodynamics. John Wiley and Sons, segunda edición. New York, pp. 538–577.
- Kauranen, M. y Zayats, A. V. (2012). Nonlinear plasmonics. *Nature Photonics*, **6**(11): 737–748.
- Kujala, S., Canfield, B. K., Kauranen, M., Svirko, Y., y Turunen, J. (2007). Multipole interference in the second-harmonic optical radiation from gold nanoparticles. *Physical review letters*, 98(16): 167403.
- Leyva-Lucero, M. A., Mendoza, B. S., Méndez, E. R., y Valencia, C. I. (2011). Coherent effects in the sum-frequency generation at randomly rough surfaces. JOSA B, 28(8): 1882–1894.
- Lüpke, G. (1999). Characterization of semiconductor interfaces by second-harmonic generation. Surface Science Reports, **35**(3–4): 75 161.
- Maradudin, A., Michel, T., McGurn, A., y Méndez, E. (1990). Enhanced backscattering of light from a random grating. *Annals of Physics*, **203**(2): 255–307.
- McGilp, J. F. (1995). Optical characterisation of semiconductor surfaces and interfaces. Progress in surface science, 49(1): 1–106.

- McMahon, M., Ferrara, D., Bowie, C., Lopez, R., y Haglund Jr, R. (2007). Second harmonic generation from resonantly excited arrays of gold nanoparticles. *Applied Physics B*, 87(2): 259–265.
- Mendoza, B. S. y Mochán, W. L. (1996). Exactly solvable model of surface second-harmonic generation. *Physical Review B*, 53(8): 4999.
- Mizrahi, V. y Sipe, J. E. (1988). Phenomenological treatment of surface second-harmonic generation. JOSA B, 5(3): 660–667.
- Mochán, W. L., Maytorena, J. A., Mendoza, B. S., y Brudny, V. L. (2003). Second-harmonic generation in arrays of spherical particles. *Physical Review B*, **68**(8): 085318.
- Nappa, J., Revillod, G., Russier-Antoine, I., Benichou, E., Jonin, C., y Brevet, P. (2005). Electric dipole origin of the second harmonic generation of small metallic particles. *Physical Review B*, **71**(16): 165407.
- Pérez, H. I. (2009). Propagación y esparcimiento de luz en sistemas con geometrías confinantes. Tesis de doctorado, C.I.C.E.S.E. Recuperada de http://biblioteca.cicese.mx/catalogo/tesis/ficha.php?id=18037.
- Pershan, P. S. (1963). Nonlinear optical properties of solids: Energy considerations. *Phys. Rev.*, 130: 919–929.
- Shen, Y. (2003). The principles of nonlinear optics. Wiley classics library. Wiley-Interscience.
- Simon, H., Mitchell, D., y Watson, J. (1974). Optical second-harmonic generation with surface plasmons in silver films. *Physical Review Letters*, **33**(26): 1531.
- Stone, J. M. (1963). Radiation and optics. Radiation and Optics by John M. Stone New York, NY: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1963, 1.
- Valencia, C. I., Méndez, E. R., y Mendoza, B. S. (2003). Second-harmonic generation in the scattering of light by two-dimensional particles. JOSA B, 20(10): 2150–2161.
- Valencia, C. I., Méndez, E. R., y Mendoza, B. S. (2004). Second-harmonic generation in the scattering of light by an infinite cylinder. JOSA B, 21(1): 36–44.
- Zayats, A. V., Smolyaninov, I. I., y Maradudin, A. A. (2005). Nano-optics of surface plasmon polaritons. *Physics reports*, **408**(3): 131–314.

## Apéndice A. Descripción analítica y muestreo del nanoalambre

En este apartado se describen en detalle la generación de la sección transversal del nanoalambre, algunas consideraciones importantes para realizar el muestreo del perfil y los límites que imponen las herramientas numéricas utilizadas, y con las cuales se obtuvieron los resultados de este trabajo.

Empezamos por escribir la expresión con la que se describe la sección transversal. En coordenadas polares (r, t) la superfórmula de Gielis (2003) está dada por

$$r(t) = \left\{ \left| \frac{\cos(mt/4)}{a} \right|^{n_2} + \left| \frac{\sin(mt/4)}{b} \right|^{n_3} \right\}^{-1/n_1},$$

en donde los parámetros  $m, n_1, n_2, n_3, a$  y b definen la forma de la figura.

En coordenadas cartesianas, una ecuación vectorial paramétrica que describe la sección transversal se puede escribir entonces, con referencia a la Figura A.1(a), como

$$\mathbf{r}_{\mathbf{s}}(t) = [\sin(t)r(t), \cos(t)r(t)] = [f(t), g(t)]$$

Al evaluar  $\mathbf{r}_{s}$  en N puntos, entre ángulos  $0 \leq t < 2\pi$  radianes, se forma la sección transversal de la partícula. Dependiendo de la complejidad de la partícula, se requiere un número mínimo de puntos para definir la figura.

El caso más sencillo es el de un cilindro, ya que todos los puntos están a la misma distancia del centro. Un muestreo angular uniforme con el número apropiado de puntos es suficiente para asegurar un muestreo uniforme. El número apropiado se puede encontrar utilizando la relación

$$\frac{\lambda}{M} = \frac{P}{N},$$

en donde P es el perímetro, N es el número de puntos en el perímetro,  $\lambda$  es la longitud de onda y M es el número de muestras por  $\lambda$ .

Esta relación asegura que una figura con perímetro P, muestreada con un número N de puntos a una longitud de onda  $\lambda$ , tenga un muestreo con una longitud de arco promedio de  $\lambda/M$ .

En general, con un muestreo angular uniforme, la longitud de arco  $\Delta s$  que une cada par consecutivo de puntos, no es constante. Esto es importante, ya que en el cómputo de las funciones Hankel que se utilizan en la resolución matricial del problema, es necesario asegurar que estos valores se encuentren en un rango determinado. Este rango de valores depende de la longitud de onda utilizada en el cálculo. En los resultados presentados en este trabajo, el rango de valores que toma la longitud de arco está entre  $\lambda/100$  y  $\lambda/40$ , es decir, 40 < M < 100 (a la frecuencia fundamental).

Para el muestreo de figuras no-circulares se utilizaron dos técnicas. La primera (M1) consiste en evaluar  $\mathbf{r}_{\mathbf{s}}$  en ángulos  $t_i$  igualmente espaciados, utilizar las longitudes  $\Delta s_i$  generadas para definir un nuevo conjunto de ángulos  $t'_i$  que mejoren la uniformidad de  $\Delta s_i$  y, finalmente, evaluar  $\mathbf{r}_{\mathbf{s}}$  en el nuevo conjunto de ángulos  $t'_i$ .

En la Figura A.1(b) se presenta una elipse muestreada con ángulos igualmente espaciados  $t_i$ . En la Figura A.1(d) se grafica el parámetro  $M_i$  que determina la longitud de arco entre cada par de puntos consecutivos i, incluyendo el par formado por el primer y último punto. Los ángulos  $t'_i$  entonces se definen como

$$t'_{i} = t_{0} + A/M_{i}^{k}, \tag{118}$$

en donde  $t_0$  y A son constantes que determinan el intervalo angular y k es un parámetro de ajuste del orden de la unidad.

Los ángulos  $t'_i$  que se obtienen con la ecuación (118) son inversamente proporcionales a  $M_i$ , que determina las longitudes de arco obtenidas con un muestreo angular uniforme. Como resultado,  $t'_i$  depende de la longitud de arco generada por un muestreo angular uniforme. Esta dependencia, a su vez, ocasiona que puntos muy cercanos entre sí con un muestreo angular uniforme, se separen cuando se evalúa a  $\mathbf{r}_s(t)$  en los nuevos ángulos  $t'_i$ , y viceversa.

La figura obtenida con este muestreo (M1) se presenta en la figura A.1 (c) y en A.1 (e)



Figura A.1: (a) Sistema de referencia. (b) Figura generada con un muestreo angular uniforme. (c) Figura generada con el muestreo M1. (d) Parámetro M para muestreo angularmente uniforme y (e) parámetro M para muestreo M1.

se grafica el parámetro  $M'_i$  para este muestreo (k = 1). Se aprecia que las variaciones de la longitud de arco que conforman la figura se reducen considerablemente. Esta técnica funciona para formas elípticas, cuadrados y triángulos. En figuras con esquinas abruptas, resulta más difícil disminuir la variación de la longitud de arco utilizando este procedimiento.

Para la segunda técnica de muestreo (M2) seguimos el siguiente procedimiento:

- Definimos un intervalo  $M_{min} < M_i < M_{max}$ , en donde la longitud de arco  $\Delta s_i = \lambda/M_i$ es apropiada para realizar cálculos.

- Evaluamos r(t) en dos ángulos  $t_1$  y  $t_2$ , que representan dos puntos consecutivos de la figura.

- Calculamos la longitud de arco correspondiente como  $\Delta s_1 = \sqrt{(f_1 - f_2)^2 + (g_1 - g_2)^2}$  y el parámetro  $M_1 = \lambda/\Delta s_1$  asociado.

- Comparamos a  $M_1$  con los valores de  $M_{min}$  y  $M_{max}$  previamente definidos. Si  $M_1$  no se encuentra dentro de este intervalo, se modifica ligeramente el ángulo  $t_2$  inicial para obtener un ángulo  $t'_2$ , de manera que  $t'_2 > t_2$  si  $M_1 > M_{max}$  o  $t'_2 < t_2$  si  $M_1 < M_{min}$ .



Figura A.2: (a) Figura muestreada con la técnica M2. (b) Parámetro  $M_i$  para cada par consecutivo de puntos. (c) ángulos utilizados en diferentes tipos de muestreo.

- Realizamos iteraciones de los tres pasos anteriores hasta que  $M_1$  se encuentre dentro del intervalo  $M_{min} < M_i < M_{max}$ .

- Finalmente, repetimos todo el proceso para el siguiente par de ángulos  $t'_2$  y  $t_3$ , encontramos  $t'_3$  y así sucesivamente hasta encontrar el último ángulo  $t'_N$ .

Siguiendo estos pasos obtenemos un conjunto de ángulos  $\{t_1, t'_2, t'_3, ..., t'_N\}$  que podemos utilizar para evaluar la función  $\mathbf{r}_{\mathbf{s}}(t)$ . A diferencia de la técnica de muestreo M1, para cada par de puntos necesitamos ángulos iniciales  $t_N$  y  $t_{N+1}$  para obtener el ángulo  $t'_{N+1}$  que estamos buscando.

En la figura A.2 se grafica la elipse muestreada con este procedimiento y el parámetro  $M_i$ para cada longitud de arco. En la figura A.2 también se graficaron los conjuntos de ángulos correspondientes a un muestreo angular uniforme, a la técnica de muestreo M1 y al muestreo M2. A pesar de que con esta técnica la longitud de arco se puede mantener constante en toda la figura, es más difícil de implementar y es computacionalmente más costosa.

Por último, es imporante mencionar que en general, es necesario asegurar que todos los pares de puntos en la figura, consecutivos o no, deben estar separados una distancia mayor que la longitud de arco mínima  $\Delta s_{min} = \lambda/M_{max}$ , pero normalmente es suficiente con que los pares de puntos consecutivos se cumplan este criterio. Esto es importante, por ejemplo, en figuras con esquinas muy abruptas.