



UNIVERSITAT POLITÈCNICA  
DE CATALUNYA



*INTERACCIÓ PARAMÈTRICA NO LINEAL EN  
MATERIALS AMB NANO-ESTRUCTURACIÓ  
ORDENADA.*

Memòria presentada per optar al Grau de Doctor per la UPC

**Marc Maymó i Camós**

Director:

**Dr. Jordi Martorell i Pena**

Universitat Politècnica de Catalunya.

ICFO – Institut de Ciències Fotòniques.

Castelldefels, Setembre 2007



# ACTA DE QUALIFICACIÓ DE LA TESI DOCTORAL

Reunit el tribunal integrat pels sota signants per jutjar la tesi doctoral:

Títol de la tesi: .....

Autor de la tesi: .....

Acorda atorgar la qualificació de:

- No apte
- Aprovat
- Notable
- Excel·lent
- Excel·lent Cum Laude

Barcelona, ..... de/d'..... de .....

El President

El Secretari

.....  
(nom i cognoms)

.....  
(nom i cognoms)

El vocal

El vocal

El vocal

.....  
(nom i cognoms)

.....  
(nom i cognoms)

.....  
(nom i cognoms)



*Durant l'etapa de la meua vida com a estudiant d'Enginyeria Industrial, mai vaig plantejar-me l'opció de fer una doctorat i molts són els esdeveniments m'han dut fins aquí. L'elaboració d'aquesta tesi doctoral, com passa en la majoria de tesis, ha estat llarga, i moltes són les persones que m'han ajudat, i a qui vull agrair el seu suport i la seva confiança durant tot aquest temps.*

*En primer lloc, vull fer palès el meu més sincer agraiement a en Jordi Martorell. No només per la gran confiança que ha dipositat en mi, si no també per tots els consells que m'ha donat durant aquests anys i les moltes coses que m'ha ensenyat. Sense aquest recolzament hauria estat molt difícil aquesta estranya combinació d'un Enginyer Industrial investigant en el camp de la fòtonica. Agrair també el suport inicial d'en Ramon Vilaseca, que va obrir-me les portes al departament de Física i Enginyeria Nuclear de la UPC al presentar-me a en Jordi aquell dia, ja fa molt de temps, que vaig anar al seu despatx a preguntar per la possibilitat de fer un projecte final de carrera.*

*També un agraiement tant Dr. Francisco López Calahorra com a l'Albert Molinos, primer com a doctorand de la UB i posteriorment com a postdoc en el nostre grup, la seva ajuda i col·laboració en els aspectes més purament químics de la meua investigació ha estat, sense cap mena de dubte, de gran importància.*

*No és possible explicar en poques paraules el record, molt especial, que em queda de tots els companys i companyes del grup. Les moltes experiències viscudes, des de les més bones fins a les més complicades; els molts consells rebuts, els científics i els personals; i tot el que hem après dins i fora del laboratori han fet que aquests anys amb vosaltres hagin valgut molt la pena. Gràcies Albert, Crina, Luís, Muriel, Sergio i Xavi pels diferents moments compartits, i més recentment amb en Gregory i en Philip.*

*Aquest treball vull dedicar-lo a tota aquesta gent però, sobretot i molt especialment, a la meua família, i als meus amics i amigues. Per tot el recolzament rebut durant aquests*

*anys, i bàsicament perquè a banda de la tesi, a banda de la feina, els moments més importants de la vida són per disfrutar-los, i aquests són els que passo amb vosaltres.*

*Finalment per tu, Camila. Perquè sense el teu recolzament i la teva companyia, sense el teu amor i tot el que m'portes, aquestes línies, i totes les que venen a continuació, no tindrien el mateix sentit.*

*Castelldefels, Setembre 2007.*

## ÍNDEX GENERAL.

<b>PREFACI</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPÍTOL I</b>	
<b>Introducció</b> .....	<b>5</b>
1. Els Cristalls Fotònics .....	6
1.1. Característiques generals .....	6
1.2. Cristalls Fotònics Col·loïdals .....	11
1.3. Difracció de Bragg. Interval de banda fotònic .....	15
2. L'òptica no lineal de segon ordre .....	19
2.1. Introducció .....	19
2.2. La generació de segon harmònic .....	22
2.3. La generació de segon harmònic en superfície .....	25
2.3.1. Teoria de la generació de segon harmònic en superfície .....	27
3. Referències .....	31
<b>CAPÍTOL II</b>	
<b>Cap a una generació de segon harmònic eficient en estructures</b>	
<b>centrosimètriques</b> .....	<b>33</b>
1. Introducció .....	33
2. Interacció no lineal en cristalls fotònics centrosimètrics .....	34
2.1. Introducció .....	34
2.2. Estudi de la propagació lineal de la llum a través de cristalls fotònics col·loïdals .....	36
2.2.1. Transmissió lineal de la llum en un cristall fotònic col·loïdal ....	39
2.3. Interacció no lineal a la superfície d'una esfera .....	41
2.4. Extensió del model de propagació lineal a les interaccions paramètriques no lineals de segon ordre en superfícies esfèriques .....	42

2.5. El mecanisme d'ajust de les fases en els cristalls fotònics .....	47
3. Obtenció d'un cristall col·loïdal no lineal .....	51
3.1. Introducció .....	51
3.2. Elecció del cromòfor no lineal. El Cristall Violeta .....	53
3.3. Enllaç del cromòfor no lineal a la superfície de les nanoesferes de poliestirè .....	57
3.4. Preparació del cristall col·loïdal no lineal .....	63
4. Experiments sobre la generació de segon harmònic en cristalls col·loïdals .....	68
4.1. Eficiència de la generació de segon harmònic en cristalls col·loïdals ..	75
5. Referències .....	81

### CAPÍTOL III

<b>Altres processos paramètrics no lineals en cristalls fotònics .....</b>	<b>83</b>
1. Introducció .....	83
2. Interacció paramètrica contrapropagant .....	85
2.1. Introducció .....	85
2.2. Suma de freqüències contrapropagant en un cristall fotònic col·loïdal.	88
3. Generació de tercer harmònic en cristalls fotònics col·loïdals .....	92
3.1. Introducció .....	92
3.2. Compensació de la dispersió per a la generació de tercer harmònic ...	94
3.3. Mesures experimentals de la generació de tercer harmònic .....	95
4. Referències .....	104

### CAPÍTOL IV

<b>Estudi de la generació de segon harmònic a les bandes altes d'un òpal</b>	<b>107</b>
1. Introducció .....	105
2. Generació de segon harmònic en un òpal .....	108
2.1. Velocitat de grup anòmala .....	108
2.2. Mesures experimentals de la generació de segon harmònic .....	110
3. Determinació de l'eixamplament d'un pols de llum per convolució .....	116
3.1. Mesures de l'eixamplament del pols .....	117



4. Referències .....	122
<b>CONCLUSIONS GENERALS .....</b>	<b>125</b>
<b>APÈNDIX I</b>	
<b>Síntesi del cromòfor no lineal .....</b>	<b>127</b>
<b>APÈNDIX II</b>	
<b>Preparació dels cristalls col·loïdals de nanoesferes de poliestirè .....</b>	<b>131</b>
<b>Llista de Publicacions .....</b>	<b>135</b>

## PREFACI.

Les interaccions no lineals de segon ordre entre la llum i la matèria són, probablement, uns dels processos de l'òptica no lineal més utilitzats i amb més rellevància en quant a les seves aplicacions. Aquestes interaccions, però, només són eficients en materials que presenten una simetria d'inversió, alhora que permeten aconseguir-hi un mecanisme de *phase matching*. Això succeeix, en general, en aquells casos en que s'utilitzen materials amb un alt grau d'anisotropia, fet que sovint, imposa limitacions importants en el disseny i la aplicabilitat dels processos no lineals de segon ordre, com per exemple la generació de llum a freqüències majors.

Des de fa temps, s'utilitzen una gran varietat de cristalls inorgànics, com per exemple el KTP, el BBO o el LiNbO<sub>3</sub>, en dispositius òptics i electroòptics comercials. Tanmateix aquests materials inorgànics presenten alguns inconvenients o limitacions com ara el cost, les dificultats en el seu processament, i la poca flexibilitat alhora de poder-los modificar per tal d'incorporar-los-hi d'altres propietats. En aquest sentit les molècules orgàniques poden aportar solucions a algunes d'aquestes limitacions, però la dificultat d'assolir cristalls orgànics no centrosimètrics suficientment grans com per a poder assolir les eficiències obtingudes en els processos no lineals, quan es fa ús dels materials inorgànics, n'ha limitat la seva aplicabilitat.

Des de fa uns anys, un gran nombre de molècules orgàniques han estat estudiades i dissenyades sota el punt de vista de l'òptica no lineal, donant lloc a compostos orgànics amb propietats òptiques molt interessants. En aquest sentit, i donada l'elevada no linealitat que s'obté amb algunes molècules orgàniques, les interaccions no lineals de superfície, on s'evita el requeriment de la no centrosimetria, són una de les possibilitats que s'obren per aquest tipus de materials. Si bé l'eficiència obtinguda en un procés de superfície no és extraordinàriament elevada, quan un és capaç de sumar coherentment els efectes d'un gran nombre de processos superficials, el resultat pot arribar a ser el d'una interacció no lineal eficient.

Els cristalls fotònics són materials nanoestructurats creats artificialment que

tenen la capacitat d'exercir un control ampli sobre la generació i propagació de la llum. Aprofitant els efectes en la propagació de la llum que es donen al lllindar de les bandes prohibides, és possible exercir aquest control sobre les interaccions no lineals. Aquesta capacitat, juntament amb el fet de que a l'interior d'un cristall fotònic disposem de la presència d'un gran nombre de interfícies on s'hi poden dur a terme interaccions no lineals de superfície, fa que sigui de gran interès la realització d'un estudi exhaustiu de diferents tipus d'interaccions paramètriques no lineals que es poden considerar en un material d'aquestes característiques.

En aquesta tesi es presenten estudis experimentals i teòrics sobre diferents tipus d'interaccions paramètriques no lineals, considerades en materials formats per una nano-estructuració ordenada de material no lineal, concretament en cristalls fotònics col·loïdals i en òpals. En el cas dels cristalls col·loïdals, el treball es centra, majoritàriament, en l'estudi de les interaccions no lineals de segon ordre. Es demostra, que aquests processos, que es poden aconseguir en el si d'una estructura centrosimètrica, són processos de superfície. Pel que fa als òpals, formats per esferes de poliestirè en una disposició de màxim empaquetament, l'interès d'aquest treball està en conèixer com els efectes, que aquests materials tenen sobre la velocitat de grup, poden ser aprofitats per tal d'incrementar l'eficiència de les interaccions no lineals.

Fent ús de tècniques de síntesi de molècules orgàniques en fase sòlida, s'ha pogut enllaçar covalentment un gran nombre de molècules altament no lineals damunt de la superfície de nanoesferes de poliestirè. Aquestes nanoesferes de poliestirè, modificades amb unes bones propietats òptiques no lineals, mantenen la capacitat d'autoordenar-se formant una xarxa cristal·lina centrosimètrica. En aquest treball es demostrarà experimentalment que, gràcies a la possibilitat de dur a terme una interacció no lineal de superfície, juntament amb les propietats òptiques de cristall fotònic del material fabricat, es poden assolir unes eficiències, en quant a les interaccions no lineals de segon ordre, 6 ordres de magnitud per sobre de les assolides fins ara.

Aquest treball comença amb una breu introducció, al capítol I, dels aspectes més rellevants dels cristalls fotònics, focalitzant l'atenció en el les estructures

col·loïdals, i de l'òptica no lineal de segon ordre, més concretament de la generació de segon harmònic.

Al capítol II es demostra la possibilitat de dur a terme interaccions no lineals de segon ordre en materials nanoestructurats i centrosimètricament ordenats. S'explica com es poden fabricar aquestes estructures no lineals, amb una gran estabilitat i durabilitat, utilitzant nanoesferes de poliestirè i cromòfors orgànics altament no lineals. Amb els cristalls fabricats es demostra, experimentalment, que la generació de segon harmònic en un cristall col·loïdal és un procés de superfície, i es comprova com, les simulacions obtingudes amb un model desenvolupat per a la interacció no lineal, ajusten amb molta precisió amb els resultats experimentals.

Al capítol III de la tesi s'expliquen d'altres interaccions no lineals que és possible dur a terme amb els cristalls fotònics col·loïdals. Concretament s'estudien la suma de freqüències contrapropagants i la generació de tercer harmònic, i el com aquests processos poden treure avantatges de les propietats del cristall fotònic.

Al capítol IV s'estudia, experimentalment, com es poden aprofitar les anomalies que apareixen en la velocitat de grup, quan la llum s'acobla a les bandes altes d'un òpal, amb la finalitat d'incrementar la generació de segon harmònic en aquest tipus d'estructures.

Finalment, al capítol V, es presenten de forma resumida les conclusions del treball.



# CAPÍTOL I

## INTRODUCCIÓ

Molts dels veritables avenços de la nostra tecnologia, han sorgit com a resultat d'un millor coneixement de les propietats físiques dels materials. Gràcies a l'evolució en el coneixement de les propietats d'aquests i als grans avenços en la metal·lúrgia, la ceràmica i els plàstics, avui en dia disposem d'una col·lecció de materials completament artificials, amb un impressionant ventall de propietats físiques, ja siguin mecàniques, tèrmiques o d'altres. Durant l'últim segle, el nostre coneixement sobre els materials s'ha estès també en l'intent d'incloure-hi el control de les propietats elèctriques. Els avenços en la física dels semiconductors, ens han permès confeccionar les propietats de conducció de certs materials, i és d'aquesta manera que es va poder iniciar la revolució en l'electrònica, amb l'aparició del transistor. També s'han produït nous èxits en els camps dels aliatges i dels materials ceràmics, que han permès als científics i enginyers dissenyar superconductors d'altres temperatures. És evident que l'impacte que els avenços aconseguits en aquests camps han tingut en la nostra societat i, més directament en la vida quotidiana de les persones, és tan gran que es fa difícil de quantificar.

En les dues últimes dècades ha sorgit una nova fita, amb l'objectiu similar de conèixer més a fons d'altres propietats físiques de certs materials i amb la perspectiva de prosperar no només en el coneixement, si no també en la aplicabilitat d'aquest. Es tracta de poder dissenyar i conèixer, nous materials capaços de controlar i confinar la llum. Essent capaços de controlar les propietats òptiques d'alguns materials, d'enginyar materials que prohibeixen la propagació de la llum de certes freqüències i en certes direccions, o materials que poden localitzar, confinar i guiar aquesta llum per àrees i camins específics dins del material, de ben segur que la nostra tecnologia se'n beneficiarà. Els làsers, les comunicacions, la computació d'alta velocitat, o l'espectroscòpia són només alguns exemples de tecnologies que poden veure's beneficiades immediatament pels avenços en el control de l'òptica dels materials. Són aquestes les raons que fan que l'estudi i el desenvolupament de la física i l'enginyeria

de les propietats òptiques dels materials siguin, avui en dia, de gran interès per al desenvolupament tecnològic.

Uns dels materials que ens poden aportar solucions per tal d'aconseguir, si més no, part d'aquest control sobre la llum són els anomenats cristalls fotònics. Les propietats característiques d'aquestes estructures fan que s'obri tot un ventall de noves possibilitats en el control de la llum i, per tant, en la possibilitat d'arribar a poder desenvolupar sistemes més eficaços per al possible tractament de la informació òptica. Els cristalls fotònics no són més que estructures formades per una disposició periòdica de materials dielèctrics. Aquesta simple característica possibilita l'aparició del que anomenem interval de banda fotònica, o banda prohibida; és a dir, la propietat de que per a certes freqüències de la llum incident, no en sigui possible la seva propagació a través d'una d'aquestes estructures.

## **1. Els Cristalls fotònics**

### **1.1. Característiques generals**

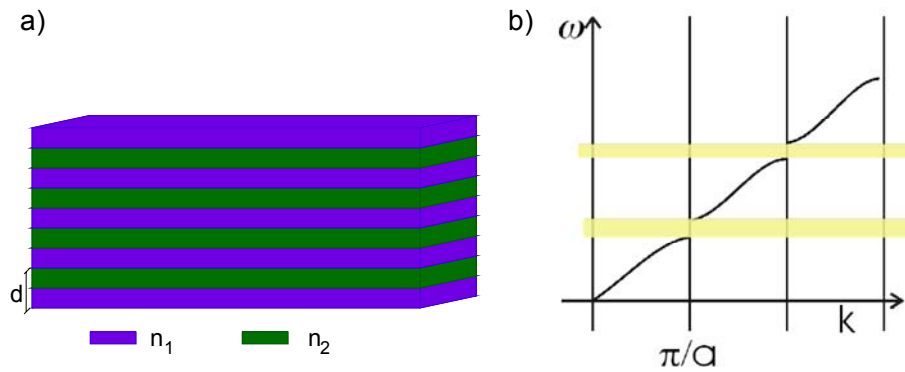
L'any 1987, i de forma independent, E. Yablonovitch<sup>1</sup> i S. John<sup>2</sup> van proposar el fet de que estructures periòdiques formades per diferents materials dielèctrics, i amb un disseny adequat, podrien ser utilitzades per a obtenir un control sobre la propagació i la radiació de la llum. L'existència d'una distribució periòdica en la constant dielèctrica de l'estructura, pot donar lloc al que s'anomenen intervals de banda fotònica, és a dir uns rangs de freqüències per les quals la propagació de fotons per l'interior del material, amb energies corresponents a aquestes freqüències, està prohibida, sent aquests fortament reflectits per l'estructura. Per a que això sigui possible, la distribució periòdica de la constant dielèctrica del medi ha de ser de tal manera que aquesta periodicitat estigui dins de l'ordre de magnitud de les longituds d'ona corresponents a les freqüències que es volen inhibir. Malauradament, quan volem treballar amb longituds d'ona corresponents al rang del visible, o en les finestres d'infraroig proper típicament utilitzades en el camp de les comunicacions, la naturalesa no ens proveeix de materials amb les característiques adequades i, per tant,

per tal de poder estudiar aquests processos cal fabricar artificialment els materials adequats. Aquesta classe d'estructures són les que reben el nom genèric de Cristalls Fotònics.

Des d'aleshores i fins a dia d'avui, les investigacions en el camp dels cristalls fotònics han anat creixent d'interès, i s'han produït nombrosos i extensos estudis en el disseny, la fabricació i les seves aplicacions <sup>3,4,5,6,7</sup>. Actualment ja s'estan fabricant nous dispositius com per exemple filtres, fibres, dispositius per a la formació de polsos ultracurts i d'altres, tots ells dispositius basats en les propietats dispersives dels cristalls fotònics. Bàsicament, un cristall fotònic és una estructura que presenta la peculiaritat de tenir una variació periòdica de l'índex de refracció. La periodicitat pot donar-se en una, dues o tres direccions de l'espai, d'aquesta manera tindrem cristalls fotònics unidimensionals, bidimensionals, o tridimensionals segons sigui el cas.

El disseny i, sobretot, la fabricació d'una estructura d'aquestes característiques per a longituds d'ona del visible no és una tasca senzilla, doncs cal que la periodicitat d'aquestes estructures sigui de l'ordre de les longituds d'ones corresponents al visible, és a dir pocs centenars de nanòmetres. De fet, el disseny més senzill i més àmpliament estudiat d'un cristall fotònic són les conegudes estructures multicapes, és a dir un seguit de capes de diferents materials alternades periòdicament entre elles. En aquest cas el que tindrem és un cristall fotònic unidimensional. La propagació del camp electromagnètic a través d'aquestes estructures multicapes ja va ser estudiada per Lord Rayleigh l'any 1887<sup>8</sup>. En un sistema amb aquestes característiques, la forma de la relació de dispersió del material en el seu conjunt difereix de la dels materials que el formen, i es mostra com a una sèrie d'interval·ls de freqüències permeses i prohibides, com es pot observar esquemàticament a la Fig. 1.





**Fig. 1** a) Cristall fotònic unidimensional a base d'una estructura multicapa de dos materials dielèctrics alternats amb una periodicitat  $d$  i índex de refracció  $n_1$  i  $n_2$ . b) Típica relació de dispersió d'una estructura multicapa. Les zones ombrejades indiquen les bandes prohibides.

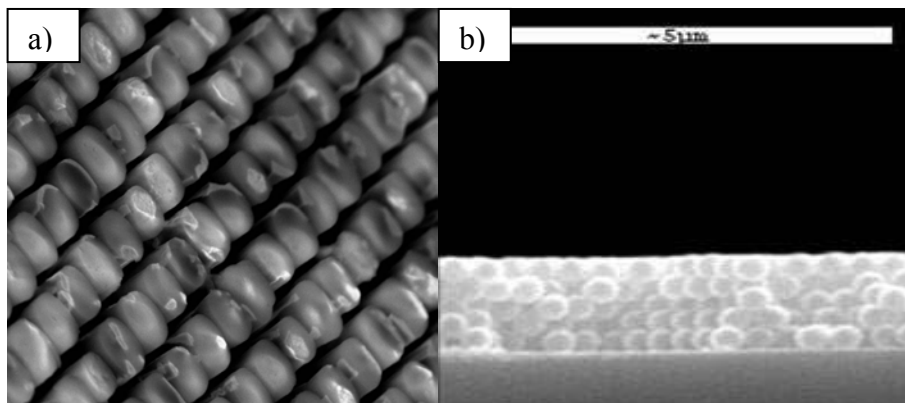
L'aparició d'aquestes bandes prohibides és conseqüència de la difracció de Bragg provocada pels diferents plans que formen el cristall i, tant la seva posició espectral com la seva amplada depenen tant dels índex de refracció com del període dels materials amb els que està formada l'estructura multicapa. Els vectors d'ona associats a aquelles freqüències contingudes dins la banda prohibida prenen valors imaginaris i, la propagació de la llum per aquestes energies dins de l'estructura es va atenuant exponencialment. Els fotons amb freqüències dins d'aquest rang no poden existir dins del cristall fotònic i, per tant, si dins de l'estructura del cristall fotònic es generen fotons amb aquestes freqüències, s'hi quedaran atrapats. Aquest efecte, de conseqüències molt rellevants quan s'estudia la interacció entre la radiació electromagnètica i la matèria, com per exemple la inhibició de l'emissió espontània, predita per Yablonovich<sup>1</sup>, i per primer cop experimentalment observada per Martorell i Lawandy<sup>9</sup>.

Sovint els cristalls fotònics es presenten com a materials molt interessants per tal de poder confinar-hi i localitzar-hi la llum. La distribució del camp elèctric dins d'un cristall fotònic amb un defecte fa que la llum quedi fortament confinada allà on hi ha present el defecte, i que la seva amplitud decaigui exponencialment a mesura que ens allunyem d'aquest. Una característica interessant que aporten els modes existents en els defectes és el fet de que la llum que es propaga pel cristall fotònic pot quedar atrapada en aquests defectes, el fenomen de la localització en els cristalls fotònics obre les portes a noves possibilitats pel control de la llum i de les propietats

de la interacció entre la radiació i la matèria. Un defecte puntual pot actuar com una microcavitat, mentre que defectes bidimensionals donaran lloc a efectes de guia d'ona.

Les complicacions en el disseny i la construcció d'aquests materials apareixen, però, quan la periodicitat en la constant dielèctrica del medi es vol estendre a dues i tres dimensions espacials. Aconseguir tenir una estructura que presenti una banda prohibida completa, és a dir, que els fotons de certes freqüències no puguin propagar-se per dins de l'estructura, independentment de la seva direcció de propagació i sigui quina sigui la seva polarització, no és trivial, ja que requereix de certes condicions pel que fa al contrast d'índex entre els diferents materials que la componen i la distribució geomètrica de l'estructura. Els primers dissenys d'estructures amb capacitat d'obrir una banda prohibida completa van ser proposats pel grup d'en Soukoulis<sup>10</sup>, que utilitzant un mètode d'expansió en ones planes van resoldre el problema de la propagació del camp electromagnètic per l'interior d'un material amb una distribució periòdica de la constant dielèctrica, i van predir una banda prohibida completa per a una ordenació d'esferes dielèctriques disposades en forma d'una xarxa de diamant. Des d'aleshores s'han proposat molts possibles dissenys diferents per a obtenir intervals de banda fotònics.

Per exemple, en la Fig. 2 es poden observar les imatges de dos cristalls fotònics diferents. D'una banda una distribució de columnes de KTP en aire, formant una estructura de cristall fotònic bidimensional<sup>11</sup> i, d'altra banda, un cristall fotònic tridimensional format a base d'empaquetar nanoesferes de poliestirè de 400 nm de diàmetre damunt d'un substrat de vidre<sup>12</sup>.



**Fig. 2** Exemples de cristalls fotònics a) SEM d'un cristall fotònic bidimensional de columnes de KTP en aire, i b) SEM d'un cristall fotònic tridimensional de nanoesferes de poliestirè.

Els inicis en l'estudi de la propagació de la llum en estructures tridimensionals són però anteriors a les publicacions ja esmentades de E. Yablonovich<sup>1</sup> i S. John<sup>2</sup>, i la primera publicació referent a la reflexió Bragg en estructures tridimensionals la van fer Alfrey et al. l'any 1954 a l'estudiar les propietats de la llum difosa per cristalls col·loïdals ordenats en xarxes cristal·lines fcc i bcc<sup>13</sup>. Una característica habitual en els cristalls col·loïdals és el baix contrast d'índex que presenten, un fet que impedeix l'existència d'una banda prohibida complerta per a aquest tipus d'estructures, però a més a més, el caràcter vectorial del camp electromagnètic dificulta l'existència d'un interval de banda complert per a una estructura cristal·lina fcc<sup>10</sup>. Aquest fet ha provocat que durant els darrers anys part de la investigació en els cristalls fotònics 3D hagi estat basada en el disseny de noves estructures que permetin l'obtenció d'aquestes bandes prohibides; feina que, els últims avenços en la fabricació de nanodispositius ha facilitat enormement, donant lloc a multitud de propostes i dissenys.

Malgrat que l'existència d'aquesta banda prohibida en totes les direccions de l'espai és una característica de gran interès, no és l'única característica que fa interessants els cristalls fotònics i, entre d'altres coses, l'aparició de bandes prohibides no complertes, pot donar lloc a d'altres fenòmens molt interessants com ara l'observació de la dispersió anòmala, o fenòmens de refracció anòmala, que poden produir efectes com els de súper prisma<sup>14</sup>, on petites variacions en l'angle

d'incidència o en la longitud d'ona de la llum, provoquen grans canvis en el feix refractat, o efectes d'índex de refracció negatiu<sup>15</sup>.

Un altre camp on els cristalls fotònics han despertat gran interès és en les seves especials característiques dins del camp de l'òptica no lineal. Les elevades intensitats que es creen com a conseqüència de la localització d'estats poden ser utilitzades per tal d'incrementar les interaccions no lineals d'aquest tipus d'estructures, efecte sovint utilitzat en cristalls fotònics unidimensionals<sup>16, 17, 18, 19</sup>. D'altres efectes, com la capacitat d'aconseguir l'ajust de les fases necessari per tal d'assolir les interaccions no lineals també han estat estudiats en el cas de cristalls fotònics tridimensionals<sup>20, 21</sup>

## 1.2. Cristalls fotònics col·loïdals

Malgrat els avenços en la fabricació d'estructures tridimensionals menys convencionals del que és una típica fcc, la investigació basada en cristalls que presenten una ordenació segons els paràmetres d'una xarxa fcc segueix sent de gran interès per diverses raons. En primer lloc cal tenir en compte que les estructures basades en una xarxa fcc, sí que presenten bandes prohibides, encara que no complertes, és a dir, un interval de banda per a certes freqüències, però no en totes les direccions de l'espai. A més a més s'ha demostrat mitjançant càlcul numèric, que aquestes estructures sí que poden presentar una banda completa, encara que aquesta no apareix entre la primera i segona banda, si no en bandes superiors; aquest fet ha impulsat molt la investigació en el camp dels òpals artificials<sup>22,23</sup> i dels òpals inversos<sup>24</sup>. Pel desenvolupament d'aquesta tesi, l'estudi es centra en els cristalls fotònics col·loïdals, ja que aquests materials nanoestructurats, si estan correctament dissenyats i fabricats, presenten les característiques idònies per l'estudi de les interaccions paramètriques no lineals.

Entenem com a cristall col·loïdal qualsevol distribució ordenada de col·loïdes monodispersos. Típicament, aquests col·loïdes tenen uns diàmetres que es mouen des dels 0.1  $\mu\text{m}$  fins els 10  $\mu\text{m}$ . En el nostre cas, farem servir cristalls fotònics formats per una suspensió de nanoesferes de poliestirè en aigua, que s'ordenaran segons els

paràmetres d'una xarxa cristal·lina. Les suspensions col·loïdals estables d'esferes polimèriques monodisperses es van desenvolupar durant els anys cinquanta del segle passat, com a medi de dispersió per a pintures i d'altres recobriments superficials. Ja l'any 1968 Krieger et al.<sup>25</sup> van observar per primera vegada que aquest tipus de suspensions col·loïdals de partícules monodisperses, i amb una alta densitat de càrrega superficial, poden autoordenar-se formant una xarxa tridimensional no compacte, en la qual els paràmetres de xarxa podien arribar a ser molt més grans que el diàmetre de les esferes. A aquest tipus d'ordenació se li va donar el nom de cristall col·loïdal.

A la natura es poden trobar diversos sistemes col·loïdals, com ara en els òpals, però la possibilitat de disposar d'aquestes estructures ordenades sintèticament preparades, ens proporciona sistemes ideals per a poder estudiar la dispersió coherent de la llum visible en estructures formades per partícules individuals. Aquestes suspensions col·loïdals acostumen a estar constituïdes per partícules individuals, normalment esferes, formades d'agregats moleculars com ara el poliestirè o el sílice. La disposició ordenada d'aquestes esferes està provocada per la forta repulsió electrostàtica que es produeix entre les partícules deguda a la alta densitat de grups ionitzats, com poden ser grups sulfats, o grups carboxilats presents a la seva superfície i que provenen del procés de la polimerització en emulsió. Per tal de minimitzar l'energia del sistema i segons quines siguin les condicions en les que es troba inicialment la suspensió col·loïdal, és a dir la concentració de col·loïdes, la càrrega superficial d'aquests, la mida que tenen etc, les esferes en suspensió adoptaran diferents tipus d'ordenacions, com poden ser una disposició d'estructura centrada en el cos (bcc), o bé centrada en les cares (fcc), o en alguns casos en disposició hexagonal. Els paràmetres de xarxa d'aquestes ordenacions acostumen a ser de diverses vegades el diàmetre de les esferes, donant lloc a disposicions periòdiques de dos materials dielèctrics diferents, en aquest cas el poliestirè de les nanoesferes i el solvent, normalment aigua, en el que estan suspeses, amb periodicitats comparables a les longituds d'ona corresponents a la llum visible. Això dona lloc a la típica iridescència que presenten els cristalls col·loïdals i que és deguda a la difracció que experimenta la llum al transmetre's o reflectir-se en aquestes estructures.

La estructuració cristal·lina d'aquestes suspensions depèn de diversos factors, principalment depèn de les interaccions electrostàtiques entre les partícules i de la

força iònica del medi on aquestes estan suspeses, ja que l'afecte d'apantallament que poden produir d'altres electròlits presents en la suspensió pot permetre l'apropament de les esferes i possibilitar l'aparició de forces de *Van del Waals* atractives, podent arribar a coagular el sistema si la càrrega superficial de les nanoesferes no és suficientment gran. D'altres factors que poden influir en l'estabilitat de la suspensió col·loïdal, i de les estructures cristal·lines que en resulten, és la mida de les esferes, així com la seva polidispersitat i el volum molar de partícules. En la Fig. 3 es poden observar un parell d'exemples de cristalls col·loïdals crescuts durant el desenvolupament d'aquesta tesi.



**Fig. 3** Cristalls col·loïdals de nanoesferes de poliestirè suspeses en aigua, de 147 nm de diàmetre (esquerra) i 120 nm de diàmetre (dreta).

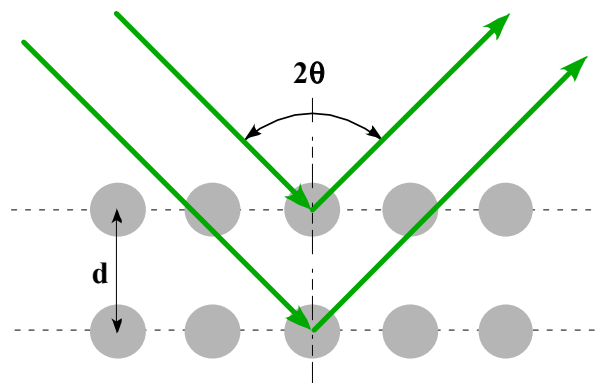
Un dels principals avantatges de les suspensions col·loïdals, i que les fa molt atractives per a treballar, apart de la relativa simplicitat alhora de la fabricació dels cristalls, és la seva gran modificabilitat. En una suspensió col·loïdal podem tenir cert control sobre algunes de les propietats de l'estructura que en d'altres casos no tindríem. A banda de poder escollir la mida de les nanoesferes i el material amb que aquestes estan fetes, el cristall col·loïdal ens permet influir sobre la distància entre plans de l'estructura com a un dels paràmetres de disseny. Això no és possible, per

exemple, en el cas de fabricar una estructura també de nanoesferes quan en lloc de tenir-les en suspensió, aquestes es troben en una configuració de màxim empaquetament, ja que aquesta distància vindrà marcada pel diàmetre de les esferes. El valor final que agafa la constant de xarxa en el cristall fotònic col·loïdal depèn, no només de les característiques del col·loide que estiguem utilitzant, com ara el material, el diàmetre o la càrrega elèctrica de les nanoesferes, si no que, fixats aquests paràmetres i donat que farem cristal·litzar la suspensió col·loïdal dins d'una cubeta amb un volum fix, la fracció molar de la concentració de la suspensió de les esferes de poliestirè en aigua que fem servir per a la fabricació del cristall fotònic acabarà determinant la disposició final de l'estructura cristal·lina, és a dir la separació entre els plans del cristall fotònic. D'aquesta manera, controlant la quantitat d'aigua que tenim en la suspensió col·loïdal, podem controlar la distància final entre els plans del nostre cristall i, per tant, la posició en freqüències del gap fotònic que presentarà l'estructura final. El mètode utilitzat per a la fabricació dels cristalls col·loïdals es pot trobar descrit a l'apèndix II d'aquesta tesi.

Un altre aspecte que ens interessarà molt d'aquestes estructures, és el fet de poder fer créixer cristalls amb un elevat nombre de plans, ja que tal i com s'explicarà més endavant, els processos no lineals que s'han estudiat es basen tots ells en interaccions paramètriques no lineals en superfície. El fet de disposar d'un elevat nombre de plans cristal·lins implica que dins de l'estructura hi ha un elevat nombre d'interfícies, és a dir de superfícies on es produeix un canvi de medi, on es podran dur a terme aquestes interaccions no lineals. Els cristalls col·loïdals amb els que s'ha treballat durant la realització dels diferents experiments d'aquesta tesi, són estructures amb gruixos que van des de les 100  $\mu\text{m}$  fins a les 500  $\mu\text{m}$  i, tenint en compte que les distàncies entre els plans de la xarxa cristal·lina oscil·len entre els 200 nm i els 250 nm depenent de la mostra amb la que interessa treballar en cada moment, això implica que podem arribar a disposar de cristalls de més de  $2 \cdot 10^3$  plans.

### 1.3. Difracció de Bragg. Interval de banda fotònic

La principal característica que ens interessa d'aquestes estructures de cristall col·loïdal, és la capacitat que tenen de difractar la llum quan aquesta té una longitud d'ona que cau dins de la part visible de l'espectre, de la mateixa manera que els raigs X són difractats al propagar-se per l'interior d'un cristall convencional. Al propagar-se la llum per l'interior de l'estructura i ser reflectida per els diferents plans cristal·lins, si els paràmetres de la longitud d'ona de la llum ( $\lambda$ ), l'angle d'incidència d'aquesta ( $\theta$ ) i la distància entre els diferents punts de la xarxa ( $d$ ) són els adequats, aleshores es produeix una interferència constructiva entre els feixos de llum reflectits en els diferents plans del cristall, per la qual cosa existeix un interval d'angles d'incidència pels quals la transmissió de la llum a una longitud d'ona determinada no és possible. Aquesta coneguda condició és el que es coneix com la llei de Bragg. La direcció del centre d'aquesta banda de Bragg la podem determinar, segons podem veure en l'esquema de la Fig. 4, on fàcilment es dedueix que les interferències constructives es donaran quan es compleix que  $2d \cos(\theta) = n\lambda$ , sent  $n$  l'índex de refracció efectiu de l'estructura.

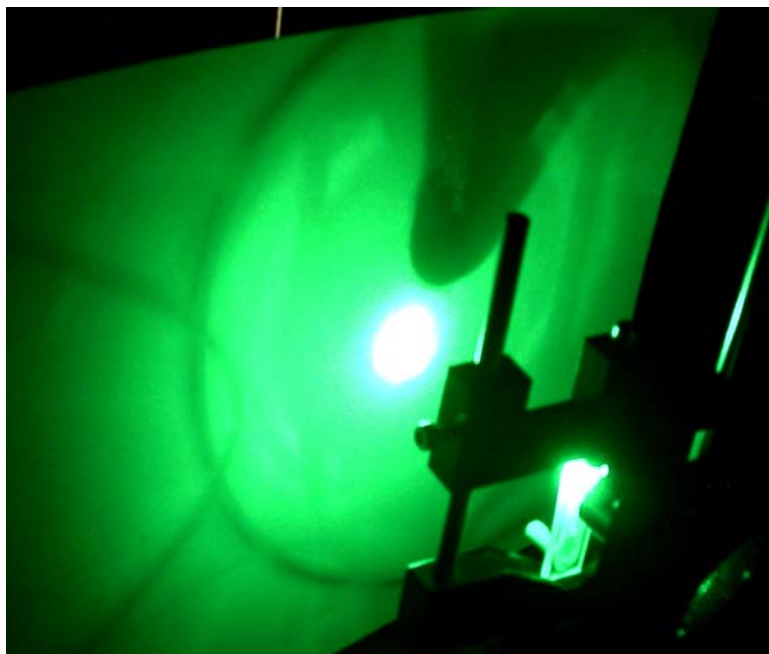


**Fig. 4** Representació esquemàtica de la reflexió de dos feixos de llum de longitud d'ona  $\lambda$  en dos plans consecutius d'una estructura cristal·lina.

A la Fig. 5 podem observar com es veu la transmissió d'una d'aquestes estructures de cristall fotònic col·loïdal quan la mostra s'il·lumina amb un feix de llum

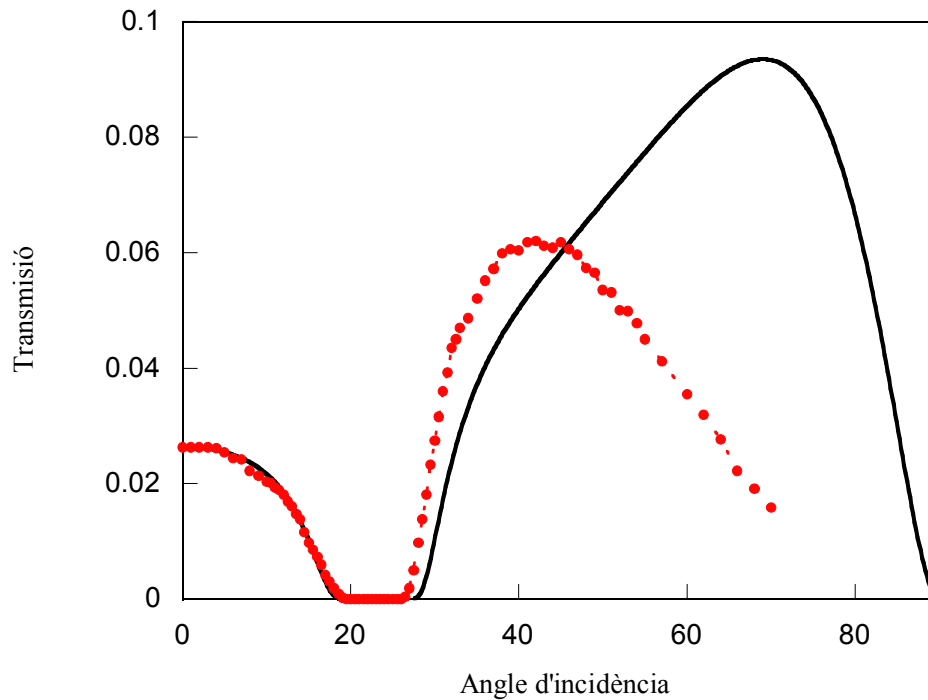


làser de 532 nm focalitzat damunt la mostra amb una lent de microscopi. A la pantalla blanca col·locada darrera de la mostra es pot observar l'aparició de les anelles de Kossel, característiques de la difracció d'aquest tipus d'estructures.<sup>26</sup>



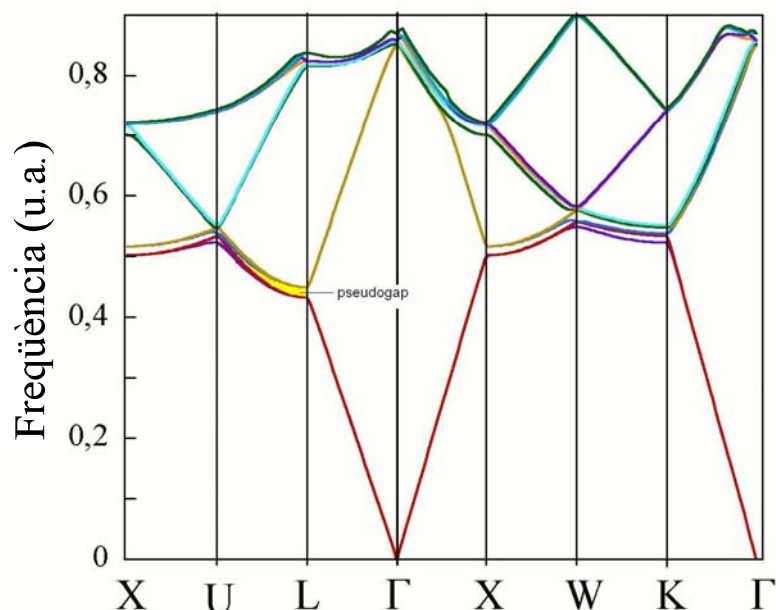
**Fig. 5** Fotografia de la transmissió d'un cristall col·loïdal d'esferes de poliestirè suspeses en aigua quan aquest està il·luminat amb un feix de llum làser monocromàtic de 532 nm.

L'anella central que es pot observar a la fotografia és deguda a la difracció produïda pel conjunt de plans corresponents a la direcció (111). Aquesta anella central és la que correspon a la banda de Bragg. La determinació de la posició de la banda de Bragg en funció de l'angle d'incidència, quan il·luminem el cristall col·loïdal amb llum monocromàtica, és de gran interès, ja que ens proporciona una informació vàlida sobre el paràmetre de xarxa del cristall, és a dir quina és la distància entre els plans, o entre les nanoesferes que constitueixen l'estructura. En el capítol II de la present tesi<sup>27</sup> s'hi pot trobar una explicació més detallada de l'experiment dut a terme per a poder determinar els paràmetres de xarxa dels cristalls col·loïdals. Només a tall d'exemple, a la Fig. 6 es pot veure quin és l'aspecte que presenta una mesura d'aquestes característiques.



**Fig. 6** Transmissió en funció de l'angle d'incidència per a un cristall col·loïdal de 500  $\mu\text{m}$  de gruix fet de nanoesferes de poliestirè de 115 nm de diàmetre. La posició de la banda de Bragg ens indica una distància entre els plans de la xarxa fcc de 210 nm. Els punts vermells són les dades experimentals, mentre que la corba en negre és un ajust teòric.

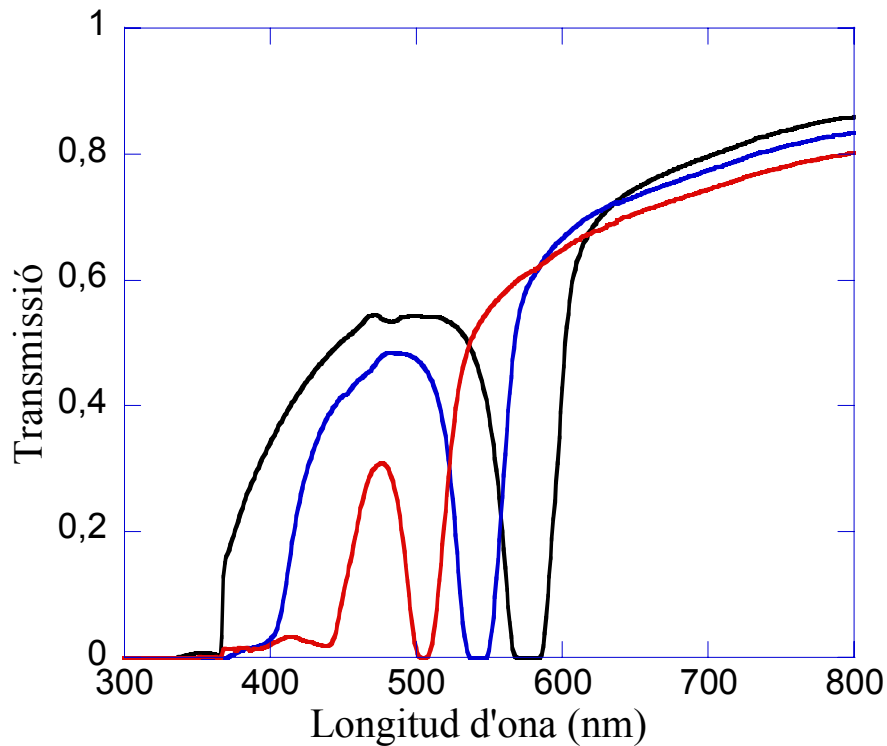
Anàlogament, la banda de Bragg la trobarem també si mantenim l'angle d'incidència de la llum respecte a l'estructura cristal·lina i el que fem es variar la longitud d'ona amb la que il·luminem la mostra. Si representem el càlcul de l'estructura de bandes d'un cristall col·loïdal format d'esferes de poliestirè amb un índex de refracció de 1.63, Fig. 7, és a dir representem l'existència o no de modes a diferents freqüències en funció de la direcció de propagació, es pot veure com s'obre un interval de banda prohibida, ressaltat en color groc a la figura, quan la llum es propaga al voltant de la direcció L corresponent a la primera zona de Brillouin. Aquesta direcció és la que correspon a la incidència normal respecte als plans (111) d'una xarxa fcc.



**Fig. 7** Estructura de bandes calculada per a un cristall col·loïdal en ordenació fcc fet d'esferes de poliestirè. Ressaltat en groc es veu la banda prohibida que s'obre quan la llum es propaga dins del cristall en direcció L-U de la primera zona de Brillouin<sup>28</sup>.

Experimentalment aquest efecte podem veure'l si fem mesures de la transmissió d'un cristall col·loïdal utilitzant una font sintonitzable. A la Fig. 8 hi ha representades les mesures fetes amb un espectrofotòmetre de la transmissió d'un cristall fotònic col·loïdal d'esferes de poliestirè de 120 nm de diàmetre en funció de la longitud d'ona incident. Si tenim el cristall correctament orientat, variant l'angle d'incidència de la llum respecte a la normal als plans (111), paral·lels a la cara del vidre de la cubeta, podem anar recorrent la direcció L-U de la primera zona de Brillouin. Per incidència normal estarem en direcció L, és la corba negra de la figura on es veu la presència de la banda de Bragg centrada aproximadament als 580 nm. A mesura que anem incrementant l'angle ens anirem movent cap a la direcció U, i la banda de Bragg s'anirà desplaçant cap a freqüències majors, a la vegada que es fa més estreta (com es pot veure també al càlcul de la Fig. 7). Les corbes blava i vermella de la Fig. 8 són les transmissions del mateix cristall fotònic quan l'angle d'incidència és de 20° i 30° respectivament respecte a la normal als plans (111). Es pot comprovar

com la banda es desplaça cap a longituds d'ona menors (major freqüència) i es va fent més estreta.



**Fig. 8** Espectres de transmissió d'un mateix cristall fotònic col·loïdal en funció de la longitud d'ona i per diferents direccions d'incidència respecte a la normal als plans (111). En negre a 0°, en blau a 20° i en vermell a 30°.

## 2. L'òptica no lineal de segon ordre

### 2.1. Introducció

L'òptica no lineal és l'estudi dels fenòmens que succeeixen quan les propietats òptiques d'un material es veuen modificades com a conseqüència de la presència de llum. Al referir-nos a efectes no lineals, ho fem en el sentit en que la resposta del material, quan aquest està sota la influència d'un camp electromagnètic, té una dependència no lineal amb la intensitat d'aquest camp. La resposta d'un medi material

a un camp electromagnètic ve caracteritzada per l'estudi de la polarització induïda, o moment dipolar per unitat de volum, del medi. Aquesta resposta és únicament lineal quan el camp electromagnètic incident és de poca intensitat i queda fora de possibles ressonàncies del medi, però a mesura que la intensitat del camp va augmentant la polarització del medi deixa de ser linealment depenent d'aquesta.

Els processos no lineals es poden dividir, de manera generalitzada, en processos paramètrics i en processos no paramètrics. Les interaccions paramètriques fan referència a aquells processos en les que els estats quàntics inicials i finals del sistema són iguals. Això inclou tots aquells processos en que hi ha un intercanvi d'energia entre camps electromagnètics de diferent freqüència, com poden ser els processos de generació de diferents harmònics, amplificació paramètrica, processos d'auto focalització, o processos en cascada. D'altra banda, les interaccions no paramètriques involucren a processos en els que es produeixen canvis en els estats quàntics dels àtoms, com són canvis en els nivells de població. Això succeeix quan, per exemple, les freqüències de la radiació són properes a les ressonàncies del medi material, de manera que es produeixen fortes interaccions entre el camp electromagnètic i els àtoms del material. Processos com les dispersions de Raman o de Brillouin estimulades, efectes de biestabilitat òptica, o tots els processos d'emissió làser, s'inclouen dins de les interaccions no paramètriques.

En la present tesi s'han contemplat algunes d'aquestes interaccions paramètriques quan tenen lloc en el si d'un cristall fotònic col·loïdal. En primer lloc, i de manera més extensa, es presenta el fenomen de la generació de segon harmònic en aquests materials centrosimètrics per, posteriorment, contemplar d'altres processos paramètrics com la suma de freqüències, en el cas d'una interacció contrapropagant.

El procediment més comú per a descriure els fenòmens de l'òptica no lineal es basa en expressar la polarització  $\mathbf{P}(t)$  en termes de la intensitat del camp elèctric aplicat  $\mathbf{E}(t)$ . La raó per la qual la polarització desenvolupa un paper fonamental en la descripció dels processos òptics no lineals és que una polarització que varia en el temps actua com a font generadora de noves components del camp electromagnètic

que no estan presents en el camp electromagnètic incident. Si tenim en comte la no linealitat del medi, s'acostuma a expressar l'equació d'ona no lineal com:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} \quad (1.1)$$

Per tal de poder descriure com respon un material a l'acció del camp electromagnètic, caldrà doncs determinar-ne el seu moment dipolar. La relació d'aquesta hiperpolaritzabilitat respecte la radiació incident l'expressem segons:

$$\mathbf{P}(t) = \chi^{(1)} \mathbf{E}(t) + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2(t) + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3(t) + \dots \quad (1.2)$$

Si considerem el caràcter vectorial de la radiació electromagnètica, les diferents susceptibilitats deixen de ser escalars per a convertir-se, per exemple, en tensors de segon ordre en el cas de  $\chi^{(1)}$ , o de tercer ordre en el cas de  $\chi^{(2)}$ . La constant de proporcionalitat  $\chi^{(1)}$ , que és el que es coneix com a susceptibilitat lineal, no és més que la relació de proporcionalitat descrita comunament en l'òptica general i que fa referència a l'índex de refracció del medi, mentre que la resta de paràmetres com  $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(3)}$  etc, fan referència a les susceptibilitats de segon ordre, tercer ordre i superiors. El terme de segon ordre descriu els processos com la generació de segon harmònic, la generació per suma de freqüències o l'amplificació paramètrica, mentre que, per exemple, el terme de tercer ordre, la  $\chi^{(3)}$ , és el responsable de processos com la generació de tercer harmònic, processos d'autofocalització o l'automodulació de fase.

En general, el tensor de la susceptibilitat no lineal pren valors que depenen de la freqüència, però en aquells casos en que les freqüències de les ones electromagnètiques involucrades en el procés no lineal que volem prendre en consideració, estan molt per sota de la mínima freqüència de ressonància del material amb el que interaccionen, la  $\chi^{(n)}$  és essencialment independent de la freqüència. Bàsicament el que vol dir és que en condicions d'excitació del medi a baixes freqüències, essencialment aquest respon de forma instantània al camp aplicat.

Si es tenen en compte consideracions de simetria, un s'adona que els processos de segon ordre no poden donar-se en materials que presentin simetria d'inversió, ja que els termes d'ordre parell s'anul·len; és a dir, en el cas d'un material centrosimètric, la resposta del material és la mateixa sigui quin sigui el signe del camp elèctric, i la contribució a l'efecte de segon ordre acaba sent nul·la. En canvi, en el cas d'un material sense simetria d'inversió, la resposta és diferent segons el camp elèctric apunti cap a una direcció o cap a l'altre. Això passa per exemple en els sòlids amorfs, igual que en molts tipus de cristalls, en líquids i en gasos, on degut a les condicions de simetria la no linealitat de segon ordre és nul·la. El principal objectiu d'aquesta tesi és el poder aconseguir obtenir processos no lineals de segon ordre eficients en materials que, tot i presentar una configuració centrosimètrica, trencaments locals d'aquesta simetria d'inversió fan possibles aquestes interaccions no lineals de segon ordre.

## 2.2. La generació de segon harmònic

La major part del treball experimental desenvolupat en la present tesi té com a punt central la generació de segon harmònic en estructures periòdiques. Aquest tipus d'interacció es dona quan en un medi, on la susceptibilitat no lineal de segon ordre  $\chi^{(2)}$  no s'anul·la, hi incideix un camp electromagnètic suficientment intens. Esquemàticament, el procés de generació de segon harmònic el podem il·lustrar com a la Fig. 9, on es veu com un camp, que anomenarem camp de bombeig, a freqüència  $\omega$ , interacciona amb un material amb una susceptibilitat no lineal de segon ordre  $\chi^{(2)}$  donant lloc a la generació d'un nou camp electromagnètic a la freqüència doble.

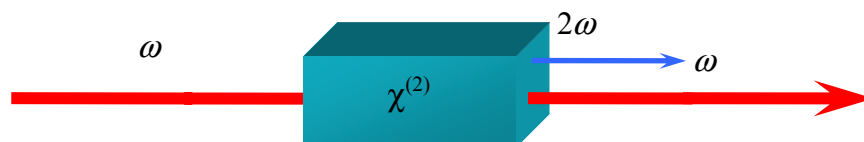


Fig. 9 Representació esquemàtica de la generació de segon harmònic.

Una altra manera d'entendre el procés de generació de segon harmònic és considerar-lo com a un intercanvi de fotons entre les diferents components en freqüència del camp. És a dir, dos fotons a freqüència  $\omega$  es destrueixen, mentre que simultàniament es crea un altre fotó a freqüència  $2\omega$ , conservant-se així l'energia global de procés.

Aquesta interacció la podem descriure en termes de les equacions de Maxwell quan el terme de polarització compren una part quadràtica. En l'equació d'ona pel camp elèctric (1.2), si separem la part no lineal del vector de polarització de la seva part lineal, es pot veure clarament com el terme no lineal de la polarització actua com a un terme font pel camp elèctric.

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)) + \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}_{NL}}{\partial t^2} \quad (1.3)$$

Assumint que podem descriure, tant el camp elèctric com el vector de polarització, com a una superposició d'ones harmòniques de diferents freqüències segons:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\omega} \mathbf{E}^{\omega}(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \quad (1.4)$$

$$\mathbf{P}_{NL}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\omega} \mathbf{P}_{NL}^{\omega}(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \quad (1.5)$$

i substituint les expressions (1.4) i (1.5) a l'equació d'ona no lineal (1.3), aquesta queda separada en un sistema d'equacions acoblades, un per a cada una de les freqüències que prenen part en el procés. En aquest sistema d'equacions, els termes no lineals de la polarització són els que lliguen unes equacions a les altres i són els responsables de la transferència d'energia entre les components del camp a diferents freqüències. En el cas que ens ocupa, el de la generació de segon harmònic, del sistema d'equacions acoblades que se'n deriva només hem de considerar dues equacions. Una per a la freqüència fonamental  $\omega$  i l'altra per a la freqüència del segon harmònic  $2\omega$ .



$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}_{2\omega}) - \frac{\epsilon_{2\omega} (2\omega)^2}{c^2} \mathbf{E}_{2\omega} = \mu_0 (2\omega)^2 \mathbf{P}_{NL}^{2\omega} \quad (1.6)$$

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}_\omega) - \frac{\epsilon_\omega \omega^2}{c^2} \mathbf{E}_\omega = \mu_0 \omega^2 \mathbf{P}_{NL}^\omega \quad (1.7)$$

On  $\epsilon_\omega$  i  $\epsilon_{2\omega}$  són les constants dielèctriques del medi a cada una de les freqüències, i  $\mathbf{P}_{NL}^\omega$  i  $\mathbf{P}_{NL}^{2\omega}$  són els termes no lineals del vector de polarització a cada freqüència, aquests termes contempen el tensor de susceptibilitat no lineal  $\chi^{(2)}$ . Aquests termes no lineals són els que acoblen les dues equacions i la solució del sistema ens donarà l'intercanvi d'energia entre les dues ones. En general, aquest acoblament depèn de diferents factors, com ara les condicions inicials dels camps, tant de fonamental com de segon harmònic, de les característiques del material no lineal així com de les particularitats geomètriques de la interacció. Com a condició general convé que les velocitats de fase del camp de segon harmònic generat i la del camp de fonamental que força l'oscil·lació dels dipols del material siguin iguals dins del material no lineal per tal de que aquest intercanvi d'energia sigui efectiu. Aquesta condició s'anomena ajust de les fases, o *Phase Matching* com s'anomena habitualment en anglès, que en el cas de la generació de segon harmònic la podem expressar, de manera simplificada, de la següent manera:

$$n(\omega_1) = n(\omega_2) \quad (1.8)$$

Sovint la condició de l'ajust de les fases és complicada d'assolir, ja que els materials presenten dispersió, l'índex de refracció del material augmenta monotònicament amb la freqüència. Tanmateix, hi ha diverses solucions conegudes per tal d'aconseguir aquest ajust de fases.

1. Fer ús de materials amb dispersió anòmala, on la relació entre la freqüència i l'índex de refracció del material sigui tal que un increment en la freqüència provoqui una disminució del valor de l'índex de refracció. Això passa, per exemple, a prop d'una absorció del material.
2. Fer ús de materials birefringents. La birefringència és la dependència de l'índex de refracció amb la polarització del camp. Jugant apropiadament amb

les polaritzacions i les direccions d'incidència dels camps implicats en el procés es pot obtenir la condició d'ajust de fases.

3. Un tercer mecanisme consisteix en anar canviant alternativament el signe de la no-linealitat del material, per tal de que la contribució al camp creat de segon harmònic sigui sempre positiva<sup>29</sup>. Aquest procés es coneix com a *quasi-phase matching*.

Una altra alternativa per tal d'aconseguir l'ajust de les fases que va ser proposada per Bloembergen i Sievers<sup>30</sup>, i posteriorment demostrada experimentalment per van der Ziel<sup>31</sup>, es basa en l'ús d'una distribució periòdica de material dielèctric per tal d'induir un canvi en la corba de dispersió a prop de la freqüència corresponent al segon harmònic. Més tard s'ha demostrat que aquest mecanisme esdevé de gran importància quan aquestes interaccions paramètriques es duen a terme en el si d'un cristall fotònic tridimensional i que la pròpia periodicitat del cristall ens proveeix del mecanisme d'ajust de les fases necessari per a que aquesta interacció sigui eficient<sup>32,33</sup>.

### 2.3. La generació de segon harmònic en superfície

En el camp de l'òptica no lineal és conegut que certs materials inorgànics, com per exemple el KTP, el BBO o  $\text{LiNbO}_3$  són molt adequats per a dur-hi a terme el procés de la generació de segon harmònic, i en molts d'aquests materials s'hi poden obtenir conversions d'energia del fonamental al segon harmònic relativament elevades. Malgrat això, l'estudi d'aquests processos paramètrics en d'altres tipus de materials, com ara les molècules orgàniques és de gran interès. La no linealitat de les molècules orgàniques està associada a la seva estructura molecular i sovint presenten valors de  $\chi^{(2)}$  força elevats. Però la formació de cristalls orgànics, no centrosimètrics i suficientment grans com per poder assolir valors d'eficiència, en quant als processos no lineals de segon ordre, que siguin comparables amb els assolits amb els cristalls inorgànics, no ha tingut massa èxit fins a dia d'avui. A més a més, els materials orgànics són molt menys soferts alhora de aguantar, sense malmetre's, les importants intensitats de camp amb les que sovint es treballa en molts dels processos no lineals.

Tanmateix, els materials orgànics poden ser la clau per algunes de les aplicacions necessàries en el camp de l'òptica no lineal, ja que la resposta que tenen és, en la majoria de casos, molt més ràpida i elevada que en el cas dels compostos inorgànics. A més a més, degut a la gran versatilitat de la síntesi orgànica, les propietats d'aquestes molècules, tant les que fan referència al seu comportament no lineal en front a la presència d'un camp electromagnètic, com qualsevol altra de les seves propietats, poden ser modificables amb relativa facilitat en funció de les necessitats específiques.

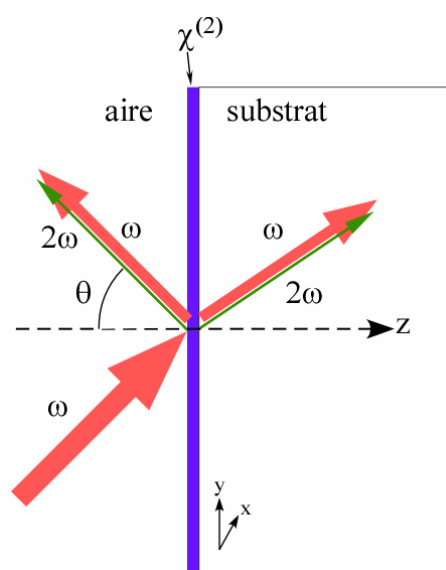
El primer pas per tal de disposar de materials orgànics amb una elevada no linealitat és trobar molècules que siguin altament no lineals. A tal efecte una molècula ha de presentar un elevat grau d'asimetria, així com també un elevat grau de deslocalització de la càrrega electrònica. Malauradament, fer prediccions quantitatives de les propietats no lineals de les molècules és complicat, i sovint la millor manera de conèixer aquestes propietats és amb mesures experimentals. Un mètode molt utilitzat per a determinar les característiques no lineals de les molècules orgàniques és el que es coneix com a EFISH (*electric field induced second harmonic generation*). Bàsicament consisteix en mesurar la resposta no lineal de segon ordre de les molècules dissoltes en un solvent. El que es fa és aplicar un camp elèctric extern per tal de reorientar les molècules i permetre així un trencament de la simetria d'inversió per tal que el procés de generació de segon harmònic sigui possible. De les mesures fetes se'n pot deduir la polaritzabilitat de segon ordre  $\alpha^{(2)}$  de les molècules. Tanmateix, per tal d'extreure el valor de  $\alpha^{(2)}$  de les molècules mitjançant aquest mètode cal que se'n coneguin certes propietats, com ara la polaritzabilitat de tercer ordre  $\alpha^{(3)}$  i el moment dipolar  $\mu$ , cosa que fa que en molts casos els valors obtinguts per aquest mètode puguin no ser del tot fiables<sup>34, 35</sup>.

Un mètode alternatiu i que s'ha utilitzat durant la tesi per a poder comparar el comportament de diversos cromòfors orgànics pel que fa a la generació de segon harmònic, consisteix en dipositar una monocapa de la molècula damunt d'un substrat, habitualment un portaobjectes de vidre, i mesurar-ne la seva  $\alpha^{(2)}$  per generació de segon harmònic en superfície. El fet que per a que pugui existir un procés de generació de segon harmònic calgui un material sense simetria d'inversió ens assegura

que la generació de segon harmònic que puguem mesurar vindrà únicament de la contribució de la monocapa de material orgànic i de que no tinguem cap tipus de contribució provinent del substrat si aquest l'hem escollit adequadament. Aquesta tècnica té l'avantatge de que experimentalment és relativament senzilla, a més a més es pot arribar a tenir un bon control sobre la densitat superficial de molècules dipositades damunt del substrat, per la qual cosa si es prepara una monocapa amb una concentració prou baixa és correcte suposar que no hi haurà cap tipus d'interacció entre molècules veïnes. Certament les molècules dipositades a la superfície del substrat interactuen amb aquest, però en la majoria de casos els efectes d'aquesta interacció són negligibles pel que fa a la no linealitat de la molècula<sup>36</sup>.

### 2.3.1. Teoria de la generació de segon harmònic en superfície

Considerem un camp electromagnètic de freqüència  $\omega$  que incideix sobre una capa molt prima de medi no lineal dipositada damunt d'un substrat com es representa esquemàticament a la Fig. 10. La interacció d'aquest camp electromagnètic amb el material no lineal donarà lloc a una senyal a freqüència  $2\omega$  en transmissió i en reflexió.



**Fig. 10** Generació de segon harmònic en superfície

Resolent les equacions de Maxwell amb les condicions de contorn adequades al problema, es pot demostrar que la intensitat de segon harmònic en reflexió ve donada per<sup>37</sup>,

$$I(2\omega) = \frac{32\pi^3 \omega^2 \sec^2 \theta}{c^3} \left| \vec{e}'(2\omega) \cdot \vec{\chi}_{s,eff}^{(2)} \cdot \vec{e}'(\omega) \vec{e}'(\omega) \right|^2 I^2(\omega) \quad (1.9)$$

on  $\theta$  és l'angle d'incidència, o el de reflexió. Si  $\hat{e}(\Omega)$  és el vector unitari que descriu la polarització del camp a freqüència  $\Omega$  aleshores  $\vec{e}'(\Omega) = \vec{L}(\Omega) \cdot \hat{e}(\Omega)$ , on  $\vec{L}$  el tensor de segon ordre que descriu els coeficients de transmissió de Fresnel, i que relacionarà les components x, y i z del camp electromagnètic a l'aire amb les del camp dins del substrat. Els elements de la diagonal principal del tensor  $\vec{L}$  venen donats per<sup>37</sup>,

$$\begin{aligned} L_{xx} &= \frac{2k_{2z}}{(\varepsilon_2 k_{1z} + k_{2z})} \\ L_{yy} &= \frac{2k_{1z}}{(k_{1z} + k_{2z})} \\ L_{zz} &= \frac{2(\varepsilon_2 / \varepsilon') k_{1z}}{(\varepsilon_2 k_{1z} + k_{2z})} \end{aligned} \quad (1.10)$$

sent  $\varepsilon_2$  la constant dielèctrica del substrat i  $\varepsilon'$  la de la capa superficial mentre que  $k_{1z}$  i  $k_{2z}$  són les components en direcció z dels vectors d'ona a l'aire i al substrat respectivament. La susceptibilitat no lineal efectiva  $\vec{\chi}_{s,eff}^{(2)}$  inclou la susceptibilitat no lineal de la monocapa de material no lineal i la contribució a la generació de segon harmònic en reflexió provinent del substrat. En general, si escollim adequadament el substrat, la contribució no lineal d'aquest és pràcticament nul·la i si assumim que la monocapa que hi dipositem és d'un material amb una no linealitat elevada, podem considerar la  $\vec{\chi}_{s,eff}^{(2)}$  com a la susceptibilitat no lineal provinent únicament de la monocapa. En aquestes condicions, les úniques components del tensor de susceptibilitat no lineal que no són zero són<sup>38</sup>,

$$\begin{aligned}
 \chi_{xxz}^{(2)} &= \chi_{zxx}^{(2)} = \chi_{yzy}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)} \\
 \chi_{zxx}^{(2)} &= \chi_{zyy}^{(2)} \\
 \chi_{zzz}^{(2)}
 \end{aligned}
 \tag{1.11}$$

per tant el tensor de susceptibilitat no lineal corresponent a una monocapa de material no lineal en una superfície plana queda de la següent forma,

$$\chi_{s,eff}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{xxz}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{xxz}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}
 \tag{1.12}$$

Escollint adequadament les polaritzacions dels camps incident i generat, es poden determinar els diversos elements de  $\chi_{s,eff}^{(2)}$  mitjançant la generació de segon harmònic en superfície. Si la monocapa de material no lineal està formada per una sèrie de molècules dipositades a la superfície del substrat, amb una concentració prou baixa com per assegurar que no existeix cap tipus d'interacció entre elles, podem relacionar la  $\chi_s^{(2)}$  amb la polaritzabilitat no lineal  $\alpha^{(2)}$  de la molècula segons,

$$\bar{\chi}_s^{(2)} = N_s \langle \bar{\alpha}^{(2)} \rangle
 \tag{1.13}$$

sent  $N_s$  la densitat de molècules, mentre que els parèntesi fan referència a un promig del valor de  $\alpha^{(2)}$  respecte a la distribució de totes les possibles orientacions de la molècula damunt de la superfície. Si el substrat és isotòpic, normalment la distribució geomètrica de les molècules també ho és en quant a l'angle azimutal, això ens possibilita la determinació de la posició angular de la molècula respecte al pla del substrat en cas de que aquestes molècules tinguin una geometria tipus barra.

$$\left. \begin{aligned}
 (\chi_s^{(2)})_{xxz} &= (\chi_s^{(2)})_{yyz} = (\chi_s^{(2)})_{zxx} = (\chi_s^{(2)})_{zyy} = \frac{1}{2} N_s \alpha_{\gamma\gamma}^{(2)} \langle \cos \theta \sin^2 \theta \rangle \\
 (\chi_s^{(2)})_{zzz} &= N_s \alpha_{\gamma\gamma}^{(2)} \langle \cos^3 \theta \rangle
 \end{aligned} \right\}
 \tag{1.14}$$

Si no podem assimilar el comportament dipolar de la molècula a un dipol unidireccional formant un angle concret amb la superfície del substrat, aleshores ens haurem de conformar amb poder determinar la relació de proporcionalitat existent entre els diferents elements del tensor de susceptibilitat no lineal.

### 3. Referències.

- <sup>1</sup> E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2059 (1987).
- <sup>2</sup> S. John, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2486 (1987).
- <sup>3</sup> C.M. Soukoulis, “*Photonic bandgaps and localization*”, Plenum, New York 1993.
- <sup>4</sup> C.M. Bowden, J.P. Dowling and H.O. Everitt, *J. Opt. Soc. Am. B*, **10**, 280 (1993).
- <sup>5</sup> G. Kuriziki and J.W. Hauss, *J. Mod. Opt.* **41**, 171 (1994).
- <sup>6</sup> C.M. Soukoulis, “*Photonic band gap materials*”, NATO ASI, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1996.
- <sup>7</sup> C.M. Soukoulis, “*Photonic crystals and light localization in 21<sup>th</sup> century*”, NATO ASI, series C, vol. 563, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001.
- <sup>8</sup> J. W. S. Rayleigh, *Phil. Mag.* **26**, 256 (1888).
- <sup>9</sup> J. Martorell and N.M. Lawandy, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1877 (1990).
- <sup>10</sup> K.M. Ho, C.T. Chan and C.M. Soukoulis, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 3152 (1990).
- <sup>11</sup> A. Peña, S. Di Finizio, et al. *Adv. Mat.* **18** (17), 220 (2006).
- <sup>12</sup> M. Maymó, A.Mihi, H. Míguez and J. Martorell en preparació.
- <sup>13</sup> Alfrey et al. *J. Opt. Soc. Am.* **44**, 603 (1954).
- <sup>14</sup> H. Kosaka et al. *Phys. Rev. B*, **58**, 10096 (1998).
- <sup>15</sup> M. Notomi, *Phys. Rev. B*, **62**, 10696 (2000).
- <sup>16</sup> J. Martorell and R. Corbalán, *Optics Comm.*, **108**, 319 (1994).
- <sup>17</sup> N. Hashizume, M. Ohashi, T. Kondo and R. Ito, *J. Opt. Soc. Am. B*, **12**, 1894 (1995).
- <sup>18</sup> J. Trull, R. Vilaseca, J. Martorell and R. Corbalán, *Opt. Lett.*, **20**, 1746 (1995).
- <sup>19</sup> M. Centini, M. Scalora, G. D'Aguanno, C. Sibilia, M. Bertolotti, M.J. Bloemer, C.M. Bowden and J.W. Hauss, *Opt. Comm.*, **189**, 135 (2001).
- <sup>20</sup> J. Martorell, R. Vilaseca and R. Corbalán, *Phys. Rev. A*, **55**, 4520 (1997).
- <sup>21</sup> J. Trull, R. Vilaseca and J. Martorell, *J. Opt. Soc. Am. B*, **15**, 2581 (1998).
- <sup>22</sup> H. Miguez, C. Lopez, F. Meseguer, A. Blanco, L. Vazquez, R. Mayoral, M. Ocana, V. Fornes and A. Mifsud, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 148 (1997).
- <sup>23</sup> A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibsate, S. John, SW Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J.P. Mondia, G.A. Ozin, O. Toader and H.M. van Driel. *Nature*, **405**, 437 (2000).
- <sup>24</sup> H. Miguez, F. Meseguer, C. Lopez, F. Lopez-Tejeira and J. Sanchez-Dehesa, *Adv. Mat.*, **13**, 393 (2001).



- <sup>25</sup> Krieger, M. Irvin, O'Neill and M. Francis *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, (12), 3114 (1968).
- <sup>26</sup> I.I. Tarhan and G.H. Watson, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 315 (1996).
- <sup>27</sup> Capítol II secció 3.4. Preparació del cristall no lineal.
- <sup>28</sup> El diagrama de bandes ha estat calculat mitjançant el PWM utilitzant la implementació de S.Guo, S. Albin, *Optics Express* 11, Issue 2, pp. 167-175 (2002).
- <sup>29</sup> J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing and P.S. Pershan, *Phys. Rev.*, **127**, 713 (1962).
- <sup>30</sup> N. Bloembergen and P.S. Pershan, *Phys. Rev.*, **128**, 606-622 (1962).
- <sup>31</sup> J.P. van der Ziel and M. Ilegems, *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 473 (1976).
- <sup>32</sup> J. Martorell, R. Vilaseca and R. Corbalán, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 702, (1997).
- <sup>33</sup> M. Maymó, J. Martorell, A. Molinos-Gomez and F. Lopez-Calahorra, *Opt. Exp.*, **14**, 2864 (2006).
- <sup>34</sup> B.F. Levine and C.G. Bethea, *Appl. Phys. Lett.*, **24**, 445 (1974).
- <sup>35</sup> B.F. Levine and C.G. Bethea, *J. Chem. Phys.*, **63**, 2666 (1975).
- <sup>36</sup> P. Ye and Y.R. Shen, *Phys. Rev.*, **B28**, 428 (1983).
- <sup>37</sup> Y.R. Shen, "The Principles of Nonlinear Optics." J. Wiley, New York, 1984, capítol 25.
- <sup>38</sup> C.C. Wange. *Phys. Rev.*, **178**, 1457 (1969).

## CAPÍTOL II

# CAP A UNA GENERACIÓ DE SEGON HARMÒNIC EFICIENT EN ESTRUCTURES CENTROSIMÈTRIQUES

### 1. Introducció

Com s'ha explicat en el primer capítol, una simetria d'inversió ens porta a la cancel·lació de la contribució dipolar a la susceptibilitat de segon ordre<sup>1</sup>. Aquesta és la raó per la qual els sòlids centrosimètrics o els líquids no són materials adequats alhora de considerar la generació de segon harmònic. Fins ara, hom ha pogut fabricar o fer créixer diferents tipus de materials no lineals i no centrosimètrics (molts dels sistemes làsers disponibles avui en dia es sustenten d'alguna manera en aquests processos quadràtics no lineals). Les aplicacions de les interaccions no lineals de segon ordre ocupen un ampli ventall de disciplines en la ciència i la tecnologia, que poden anar des del control òptic de les senyals de comunicació fins a la microscòpia. Tanmateix, la necessitat de materials periòdicament polaritzats, o amb un alt grau d'ordenació imposa serioses limitacions tant al disseny dels materials com en l'ús dels processos òptics no lineals de segon ordre, processos com ara la generació de llum a altes freqüències, l'amplificació paramètrica de la llum o l'oscil·lació paramètrica entre molts d'altres.

L'assoliment de la no centrosimetria és un dels principals reptes en el camp dels materials orgànics amb propietats òptiques no lineals de segon ordre. Aquesta no centrosimetria necessària per aquests processos no lineals es pot obtenir a la interfície que separa dos materials centrosimètrics, però malgrat que aquesta generació de segon harmònic és mesurable si es fa us de làsers amb gran potència de pic, així com de detectors amb una gran sensibilitat com ara els fotodíodes d'allau, o els fotomultiplicadors, la contribució no lineal provinent d'unes poques capes de molècules a la interfície és aproximadament d'entre 10 i 12 ordres de magnitud menor que la contribució en el cas d'un cristall homogeni del mateix material de pocs mil·límetres de longitud<sup>2</sup>.

En treballs previs a la present tesi ja es va proposar fer servir el gran nombre d'interfícies que hi ha en el si d'una material periòdicament estructurat com és el cas d'un cristall fotònic tridimensional (3-D) per tal d'augmentar la contribució superficial a la generació de segon harmònic<sup>3</sup>. Aquests cristalls fotònics es fabricaven a partir de nanoesferes de poliestirè monodisperses a la superfície de les quals s'hi adsorbia una molècula orgànica no lineal. Malgrat que els resultats inicials obtinguts eren prometedors, l'eficiència en la conversió de l'energia del camp fonamental al camp de segon harmònic es situava al voltant del 10<sup>-13</sup>%<sup>4</sup>. El sistema no es podia carregar massa de material no lineal, ja que si no se'n veia perjudicada l'estabilitat del mateix.

L'adsorció física de les molècules no lineals forma una capa amb càrrega positiva que cobreix els grups funcionals, sulfats, que hi ha a la superfície de les nanoesferes de poliestirè i que són els responsables de mantenir l'estabilitat de la suspensió col·loïdal i de possibilitar-ne l'autoorganització en un xarxa cristal·lina. Això fa que els sistemes preparats mitjançant l'adsorció electrostàtica pateixin de poca estabilitat tèrmica, així com un desequilibri entre la quantitat de cromòfor que s'hi pot adsorbir i la bona cristal·lització del col·loide i estabilitat final del cristall, ja que part de les càrregues superficials que contribueixen a cristal·lització i estabilitat del col·loide són bloquejades pels cromòfors catiónics adsorbits. A més a més, amb aquest mètode queda limitat únicament a cromòfors catiónics el tipus de molècules no lineals que poden posar-se a les interfícies de l'estructura del cristall fotònic.

Una manera de superar aquestes limitacions és poder fer un enllaç covalent entre els cromòfors no lineals i la superfície de les nanoesferes, ja que no només s'evita el problema d'haver de treballar exclusivament amb cromòfors catiónics, si no que pot proporcionar sistemes més estables, a la vegada que permetre un gran augment en la quantitat de material no lineal que es pot afegir a l'estructura del cristall fotònic.

## 2. Interacció no lineal en cristalls fotònics centrosimètrics

### 2.1. Introducció

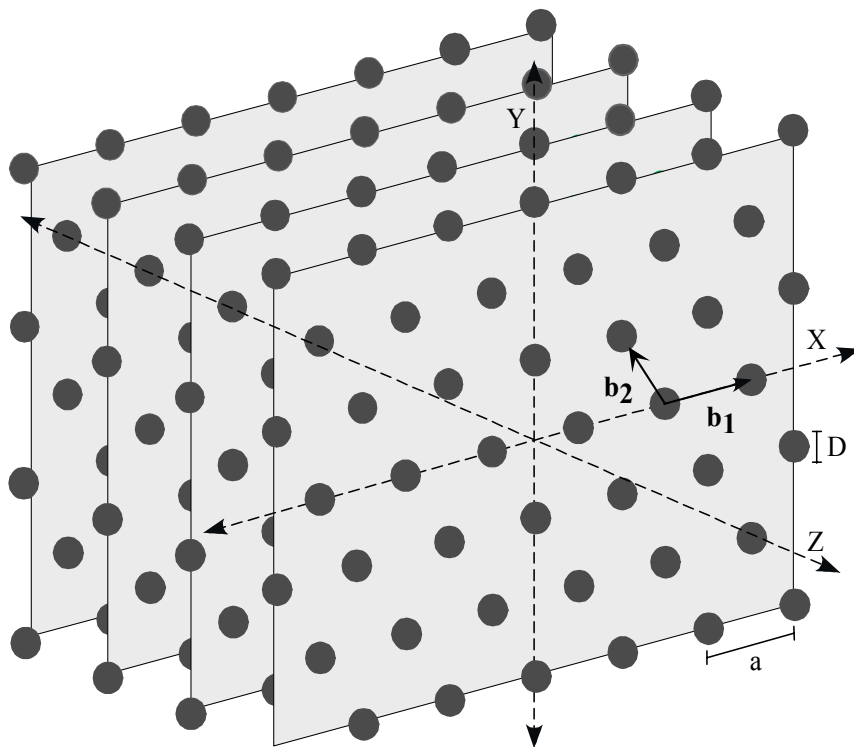
En el capítol anterior s'ha explicat com és el procés de generació de segon harmònic en una superfície plana, en aquest cas continuem amb l'estudi de la interacció paramètrica no lineal en superfície, però amb el material no lineal dipositat en forma de monocapa damunt de superfícies esfèriques que es troben periòdicament distribuïdes formant una estructura ordenada. Per tal de que el procés d'interacció no lineal de segon ordre sigui eficient, aquesta distribució del material no lineal per tota l'estructura periòdica, obliga a que sigui necessari aconseguir un bon mecanisme d'ajust de les fases entre el camp fonamental de bombeig i el camp generat de segon harmònic.

Aquest mecanisme d'ajust de les fases, necessari per a una conversió eficient de l'energia del camp fonamental al camp de segon harmònic, predit de forma independent per en Bloembergen<sup>5</sup> i per en Yariv<sup>6</sup>, es pot aconseguir en estructures periòdiques degut a la brusca variació en la corba de dispersió que s'aprecia al llindar de les bandes prohibides, o bandes de reflexió Bragg, de l'estructura. Aquestes variacions provoquen el canvi necessari en l'índex de refracció efectiu de l'estructura per a que sigui possible l'ajust entre les fases dels camps fonamental i generat.

Per tal de poder estudiar la interacció no lineal en aquest tipus d'estructures val la pena introduir primer un model sobre la propagació lineal de la llum dins dels cristalls col·loïdals, per tal de després poder utilitzar aquest model i estendre'l per al cas de les interaccions paramètriques de segon ordre.

## 2.2. Estudi de la propagació lineal de la llum a través de cristalls fotònics col·loïdals

Per tal d'estudiar la propagació de la llum en un cristall col·loïdal ordenat en estructura fcc, el més convenient és primer veure quin és l'efecte d'un dels plans de l'estructura, per després passar a tenir en compte tota l'estructura al complet<sup>7</sup>. La geometria de la distribució de les esferes en els plans es pot veure dibuixada a la Fig. 1



**Fig. 1** Distribució de les esferes en els diferents plans (111) d'una xarxa fcc. La distribució en cada un dels plans és la d'una xarxa triangular, on la separació entre esferes dins d'aquest pla és a, i el diàmetre d'aquestes el prenem com a D.

Partim de l'equació d'ona pel camp elèctric que es deriva de les equacions de Maxwell, i si suposem solucions harmòniques pel camp elèctric;

$$\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2} \epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E} \quad (2.1)$$

on el tensor  $\varepsilon(\mathbf{r})$  té en compte la periodicitat del medi. Si fem l'expansió del tensor dielèctric en una sèrie de Fourier;

$$\varepsilon(\mathbf{r}) - 1 = \sum_{\mathbf{G}} \varepsilon_{\mathbf{G}}(z) e^{i\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\rho}} \quad (2.2)$$

essent  $\boldsymbol{\rho}$  el vector de posició contingut en el pla xy, pla que conté les esferes que formen l'estructura, i  $\mathbf{G}$  corre al llarg de tots els vectors de la xarxa recíproca continguts en el mateix pla d'esferes. La posició individual de cada esfera vindrà determinada pel vector  $\boldsymbol{\rho}_j$ , i si anomenem  $A_c$  a l'àrea de cada cel·la unitària de la xarxa cristal·lina, els coeficients de Fourier  $\varepsilon_{\mathbf{G}}$  de l'expressió (2.2) venen donats per;

$$\frac{1}{A_c} \sum_j e^{(-i\mathbf{G}\boldsymbol{\rho}_j)} \int_{A_c} dA [\varepsilon_r(\mathbf{R}, z) - 1] e^{(-i\mathbf{G}\mathbf{R})} \quad (2.3)$$

on  $\mathbf{R} = \boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_j$  i  $\varepsilon_r(\mathbf{R}, z) - 1$  pren el valor de  $(\varepsilon_r - 1)$  quan  $(|\mathbf{R}|^2 + z^2) \leq (D/2)^2$  essent  $\varepsilon_r$  la constant dielèctrica relativa entre l'esfera i el medi que l'envolta i D el diàmetre d'una esfera. Podem expressar el camp elèctric com a una expansió d'ones planes, i substituir-lo, juntament amb l'expressió (2.2) a l'equació (2.1). Aleshores, per la component transversal del vector d'ona del camp elèctric s'obté la següent expressió;

$$\int \left[ \frac{d^2}{dz^2} E_{\perp}(\mathbf{k}) + \left( \frac{\omega^2}{c^2} - \mathbf{k}_{\rho}^2 \right) E_{\perp}(\mathbf{k}) + \frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \sum_{\mathbf{G}} \varepsilon_0 \varepsilon_{\mathbf{G}} E_{\perp}(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \right] e^{i\mathbf{k}_{\rho} \boldsymbol{\rho}} e^{ik_z z} d\mathbf{k}_{\rho} dk_z = 0 \quad (2.4)$$

on  $\mathbf{k}$  és el vector d'ona format per les components  $k_z$  en direcció z, i  $\mathbf{k}_{\rho}$  continguda al pla xy. Aquesta expressió només pot ser satisfeta quan els coeficients que acompanyen a  $e^{i\mathbf{k}_{\rho} \boldsymbol{\rho}}$  s'anul·len. Per tant, si integrem sobre  $d\mathbf{k}_{\rho}$  tenim que;

$$\frac{d^2}{dz^2} E_{\perp}(z, \mathbf{k}_{\rho}) + \left( \frac{\omega^2}{c^2} - \mathbf{k}_{\rho}^2 \right) E_{\perp}(z, \mathbf{k}_{\rho}) = - \frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{G}_{\mathbf{G}}(z) E_{\perp}(z, \mathbf{k}_{\rho} - \mathbf{G}) \quad (2.5)$$

Si considerem la propagació en el pla xz, podem determinar el camp reflectit per una sol pla d'esferes fent ús del mètode d'integració per funcions de Green respecte a la variable z;

$$E_{\perp}(z, k_x) = \int_{-\infty}^{\infty} G(z, z') R(z') dz' \quad (2.6)$$

sent  $\mathbf{R}(z')$  la part inhomogènia de l'equació (2.5). Per  $z < z'$  tenim que;

$$G(z, z') = -\frac{i}{2k_z} e^{[-ik_z(z-z')] } \quad (2.7)$$

Si és compleix la condició de que  $(\epsilon_r - 1)kD \ll 1$ , es pot aplicar l'aproximació de Rayleigh-Gans, que indica que podem agafar el camp elèctric  $E_{\perp}$  de l'expressió (2.5) com a;

$$E_{\perp}(z, k_x \hat{x} - \mathbf{G}) = E_{\perp in}(k_x \hat{x} - \mathbf{G}) e^{(ik_z z)} \quad (2.8)$$

on  $E_{\perp in}$  és el camp incident, que l'assumim linealment polaritzat i paral·lel al pla d'incidència. Amb aquesta aproximació és possible fer la integració de l'equació (2.5) i treure'n una solució analítica per a l'amplitud del camp reflectit;

$$E_{\perp}(z, k_x) = ie^{(-ik_z z)} \frac{8\pi}{3\sqrt{3}} \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{(D/2)^3}{k_z a^2} (\epsilon_r - 1) \sum_{\mathbf{G}} F_1(|\mathbf{g}|D/2) E_{\perp in}(k_x \hat{x} - \mathbf{G}) \quad (2.9)$$

on  $\mathbf{g} = 2k_z \hat{z} + \mathbf{G}$ ,  $a$  és la separació entre esferes d'un mateix pla i  $F_1$  és un factor de forma que surt de la integració de cada un dels coeficients  $\epsilon_{\mathbf{G}}$  de l'expansió en sèrie de Fourier del tensor dielèctric respecte a  $z'$ , i que respon a la següent expressió;

$$F_1(|\mathbf{g}|D/2) = \frac{3}{(|\mathbf{g}|D/2)^3} \left[ \sin(|\mathbf{g}|D/2) - (|\mathbf{g}|D/2) \cos(|\mathbf{g}|D/2) \right] \quad (2.10)$$

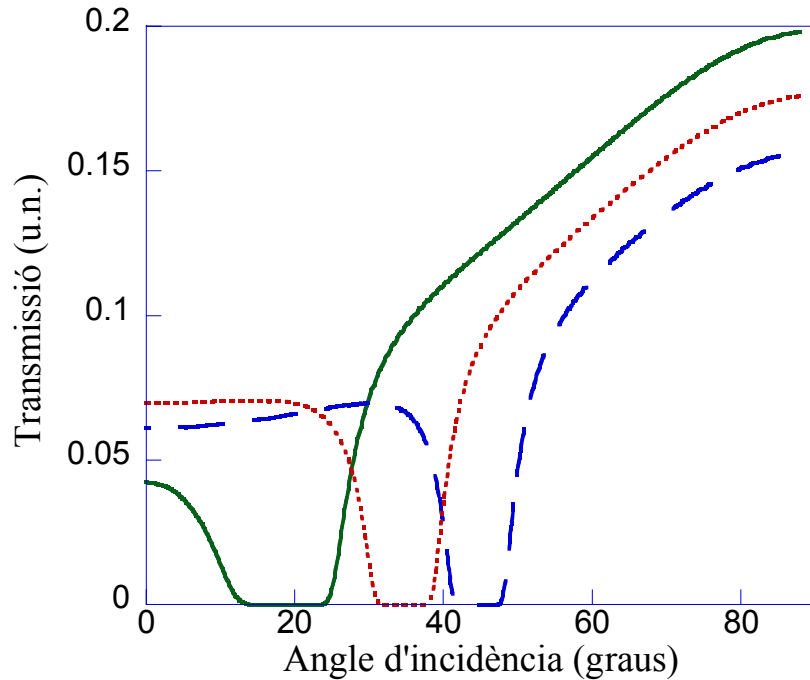
Un cop calculat el camp reflectit, el camp transmès es pot determinar per conservació de l'energia. Posteriorment, aplicant el mètode de transferència de matrius, és possible determinar numèricament la reflexió i la transmissió de l'estructura complerta. Observant l'expressió que descriu el factor de forma  $F_1$ , es pot veure que aquest decreix ràpidament quan creix el vector de la xarxa recíproca  $\mathbf{G}$  i, per tant, pel sumatori de l'expressió analítica corresponent a l'amplitud del camp reflectit, n'hi haurà prou amb tenir en compte la contribució dels vectors més petits de la xarxa recíproca.

### 2.2.1. Transmissió lineal de la llum en un cristall fotònic col·loïdal.

Utilitzem el model desenvolupat per a la propagació del camp electromagnètic per l'interior d'un cristall fotònic, per tal de determinar com és la transmissió d'aquestes estructures i, comprovar així, que el model prediu l'aparició d'una banda prohibida per a la transmissió. Per tal de que el model pugui tenir en compte la dispersió en la mida de les esferes que existirà en un cristall real, en fer la simulació numèrica es fa un promig sobre diferents les contribucions degudes a esferes amb mides diferents al voltant d'un valor promig del diàmetre. També és possible tenir en compte una absorció efectiva que vindrà donada per la dispersió que l'estructura produeix sobre el camp incident.

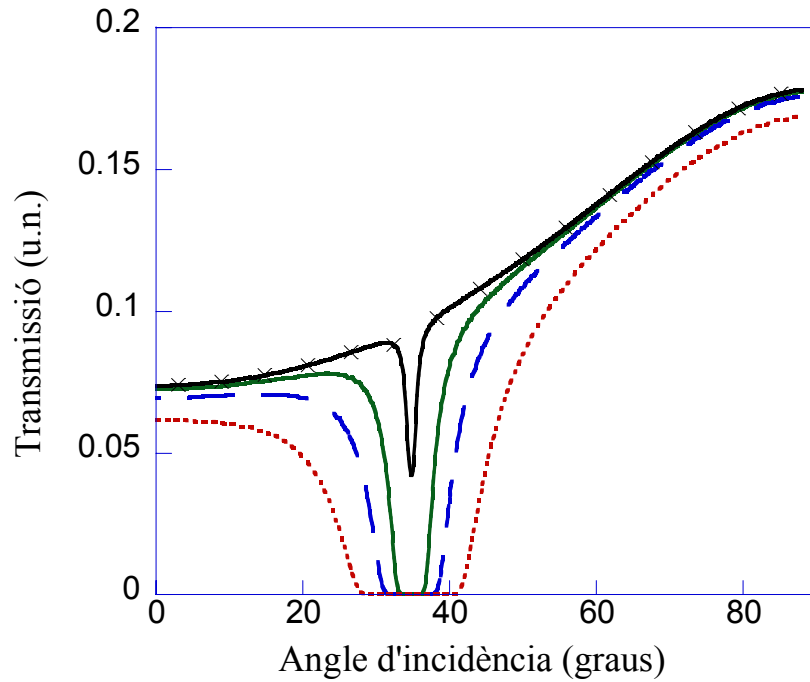
Suposem un cristall fotònic col·loïdal format per 200 plans d'esferes de poliestirè de 115 nm de diàmetre, suspeses en aigua i ordenades formant una xarxa cristal·lina fcc amb una distància entre els plans (111) de l'estructura de 220 nm. La transmissió d'aquesta estructura en funció de l'angle amb el que la llum es propaga per l'interior del cristall, respecte a la normal als plans (111) presentarà, tal i com es pot observar a la Fig. 2, un interval de direccions per les quals la propagació a través de l'estructura no està permesa. A la mateixa figura es pot observar els efectes que té un mateix cristall col·loïdal per a la transmissió de llum a diferents longituds d'ona. Es pot veure, tal i com és d'esperar, com a mesura que augmenta el valor de la longitud d'ona, la banda prohibida es desplaça cap a angles menors.





**Fig. 2** Transmissió d'un cristall col·loïdal de nanoesferes de poliestirè de 115 nm de diàmetre i una distància entre plans de 220 nm quan la longitud d'ona del camp incident és de, 570 nm (corba verda contínua), 532 nm (corba vermella puntejada) o bé 500 nm (corba blava línies discontinues).

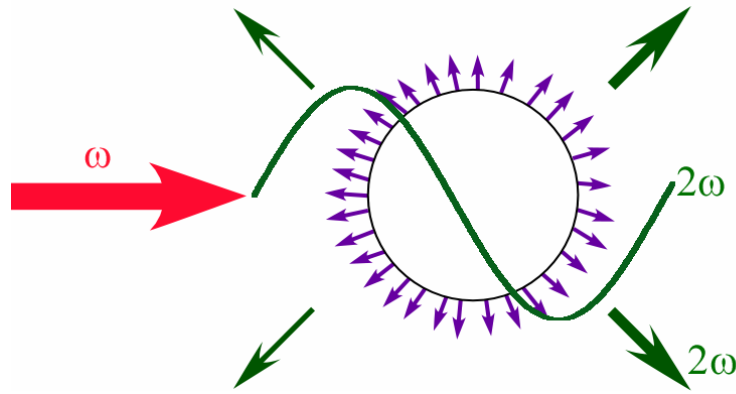
Un altre paràmetre que influirà en la resposta del cristall en front a la transmissió de la llum és la mida de les nanoesferes de poliestirè que el formen. Analitzant la transmissió de la llum d'una única freqüència, per exemple 532 nm, quan aquesta es transmet a través d'un cristall fotònic col·loïdal format de nanoesferes de poliestirè de diferents diàmetres, Fig. 3, es pot observar com l'amplada de la banda prohibida canvia segons sigui la mida d'aquestes esferes. A mesura que les esferes disminueixen de diàmetre la banda de Bragg es fa més estreta. Arribats al punt en que aquestes comencen a ser realment petites en comparació a la resta de paràmetres, és a dir la distància entre plans i la longitud d'ona de la llum, aquesta banda té tendència a anar desapareixent, fent-se cada vegada menys marcada. Per a la realització del càlcul representat a la Fig. 3 s'ha suposat una ordenació fcc de les nanoesferes, amb una distància entre els plans (111) del cristall de 220 nm.



**Fig. 3** Transmissió d'un cristall col·loïdal de nanoesferes de poliestirè amb un diàmetre de 50 nm (corba negra amb creus marcades), 90 nm (corba verda contínua), 115 nm (corba blava línies discontinües) o bé 150 nm (corba vermella puntejada), quan la distància entre els plans cristal·lins és de 220 nm i la longitud d'ona del camp incident és de 532 nm.

### 2.3. Interacció no lineal a la superfície d'una esfera.

Quan el camp de bombeig interacciona amb el material no lineal present a la superfície de cada una de les esferes de poliestirè que formen el cristall fotònic col·loïdal, es dona lloc al procés paramètric de segon ordre, per exemple de generació de segon harmònic, que té lloc a tota la superfície de l'esfera. Aquest procés de segon ordre és possible, en aproximació dipolar, gràcies al trencament de la simetria d'inversió que té lloc, de forma local, en la superfície de cada una de les esferes de poliestirè amb les que es conforma el cristall fotònic. Com es pot veure esquemàticament a la Fig. 4, on les nanoesferes estan densament cobertes per una molècula no lineal representada per les fletxes de color violeta, un feix de llum a freqüència  $\omega$  incideix damunt de la superfície de la nanoesfera no lineal. Degut al procés d'interacció superficial es genera un camp a freqüència  $2\omega$ , representat per la línia verda, la longitud d'ona del qual és d'una mida comparable a la del diàmetre de l'esfera, fent possible un trencament local de la simetria d'inversió.



**Fig. 4** Esquema de la generació de segon harmònic en una nanoesfera de diàmetre comparable a la longitud d'ona del camp a  $2\omega$ . Tant l'esfera com el camp de segon harmònic estan representats aproximadament a la mateixa escala, mentre que la mida dels dipols està incrementat respecte a la resta d'elements de la figura.

Si disposem d'un gran nombre de nanoesferes convenientment ordenades, i amb la superfície adequadament preparada per a que s'hi pugui donar lloc un procés d'interacció no lineal, la interferència constructiva de la llum generada i dispersada per cada una de les esferes individuals, possibilita l'existència d'una radiació a la freqüència  $2\omega$ . Com a resultat de la superposició coherent de l'energia de segon harmònic irradiada per cada esfera, es genera un feix de llum a la freqüència doble. Aquest feix de llum es pot generar i propagar únicament en una direcció privilegiada, aquella en la que es donen les condicions adequades per tal de tenir un bon ajust de les fases. Condició que, com s'explicarà més endavant, ens proporcionarà la pròpia estructura del cristall fotònic si les nanoesferes estan convenientment ordenades.

#### **2.4. Extensió del model de propagació lineal a les interaccions paramètriques no lineals de segon ordre en superfícies esfèriques.**

Podem ampliar el model de la propagació lineal de la llum a través de l'estructura tridimensional del cristall col·loïdal, a un model que tingui en compte els efectes d'una possible interacció no lineal de segon ordre, entre dos camps incidents a freqüències  $\omega_2$  i  $\omega_3$ , que es doni a les superfícies de les nanoesferes del cristall. A tal efecte caldrà incloure a l'equació d'ona pel camp elèctric, equació (2.1), el terme

corresponent a la polarització no lineal. Si anomenem  $\chi^{(2)}(\mathbf{r})$  a la susceptibilitat no lineal de segon ordre distribuïda periòdicament pel medi, tindrem que el terme de polarització serà;

$$P_{\omega_1}(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(\mathbf{r}) : E_{\omega_3}(\mathbf{r}) E_{\omega_2}^*(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

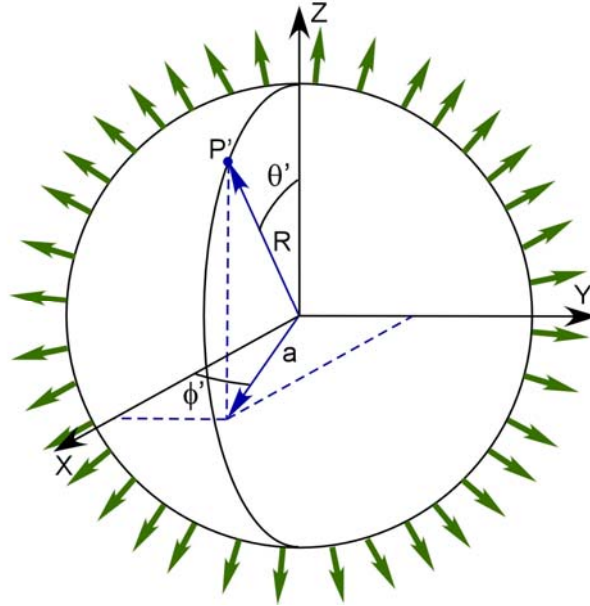
Igual que s'ha fet pel tensor de la constant dielèctrica en el cas de la propagació lineal, es pot fer una expansió en sèrie de Fourier per a la susceptibilitat no lineal de segon ordre. Fent una expansió en ones planes dels camps  $E_{\omega_2}$  i  $E_{\omega_3}$  i substituint-ho tot a l'equació (2.11), s'obté per al terme de polarització;

$$P_{\omega_1}(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 \sum_{\mathbf{G}} \int d\mathbf{k} e^{(i\mathbf{k}\cdot\rho)} e^{(ik_z z)} \chi_{\mathbf{G}}^{(2)} e^{(i\mathbf{G}\cdot\rho)} \chi_{\mathbf{G}}^{(2)}(z) : (E_{\omega_3\perp} E_{\omega_2\perp})_{\mathbf{k}} \quad (2.12)$$

i finalment, seguint el mateix raonament que en el cas lineal, trobem que l'equació d'ona per al camp transvers és;

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dz^2} E_{\omega_1\perp}(z, \mathbf{k}_\rho) + \left( \frac{\omega_1^2}{c^2} - \mathbf{k}_\rho^2 \right) E_{\omega_1\perp}(z, \mathbf{k}_\rho) = \\ - \frac{\omega_1^2}{c^2} \sum_{\mathbf{G}} \left\{ \varepsilon_{\mathbf{G}} E_{\omega_1\perp}(z, \mathbf{k}_\rho - \mathbf{G}) + \chi_{\mathbf{G}}^{(2)}(z) : [E_{\omega_3\perp} E_{\omega_2\perp}^*(z, \mathbf{k}_\rho - \mathbf{G})] \right\} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Per a poder resoldre l'equació (2.13), per tal de poder conèixer el camp a freqüència  $\omega_1$  generat per la interacció no lineal en el si del cristall fotònic col·loïdal, ens cal conèixer com és la distribució del material no lineal a la superfície de les esferes. Com a primera aproximació, es podria suposar que els dipòls associats a les molècules orgàniques dipositades a la superfícies de les esferes tenen, com a component dominant del tensor no lineal, aquella que apunta en direcció radial,  $\chi_{r'r'r'}$ , i d'aquesta manera fer un càlcul de la interacció no lineal de segon ordre<sup>7</sup>. Però és possible estendre el càlcul per tal de tenir en compte les contribucions de tots els elements del tensor de susceptibilitat no lineal. En la Fig. 5 podem veure un dibuix esquemàtic de la distribució geomètrica dels dipòls de les molècules no lineals dipositades a la superfície de la nanoesfera de poliestirè.



**Fig. 5** Dibuix esquemàtic de la orientació dels dipols no lineals a la superfície de la nanoesfera.

La relació entre el vector polarització i el camp elèctric incident a la esfera ve donada pel següent producte tensorial;

$$\begin{bmatrix} P_{x'} \\ P_{y'} \\ P_{z'} \end{bmatrix} = \epsilon \cdot \begin{bmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} & \chi_{14} & \chi_{15} & \chi_{16} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} & \chi_{24} & \chi_{25} & \chi_{26} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} & \chi_{34} & \chi_{35} & \chi_{36} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} (E_{\omega})_{x'}^2 \\ (E_{\omega})_{y'}^2 \\ (E_{\omega})_{z'}^2 \\ 2 \cdot (E_{\omega})_{y'}(E_{\omega})_{z'} \\ 2 \cdot (E_{\omega})_{x'}(E_{\omega})_{z'} \\ 2 \cdot (E_{\omega})_{x'}(E_{\omega})_{y'} \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

Per tal de poder tenir en compte la contribució dels dipols, no només en direcció radial, si no sigui quina sigui la seva orientació damunt de la superfície de la nanoesfera, serà més pràctic expressar l'equació (2.14) en coordenades esfèriques. Si ens fixem localment en la disposició de cadascun dels dipols no lineals, és correcte aproximar la superfície de l'esfera a una superfície plana, per tant, igual que s'ha vist en el capítol II en el cas de la generació de segon harmònic d'una monocapa plana de material no lineal, les consideracions de la simetria del problema només permeten que 5 dels 18 elements del tensor de susceptibilitat no lineal siguin no nuls. Aleshores, el producte tensorial entre la susceptibilitat no lineal i el camp elèctric, expressat en coordenades esfèriques, vindrà donat per;

$$\begin{bmatrix} P_{\phi'} \\ P_{\theta'} \\ P_{r'} \end{bmatrix} = \varepsilon \cdot \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{\phi'\phi'r'} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{\theta'\theta'r'} & 0 & 0 \\ \chi_{r'\phi'\phi'} & \chi_{r'\theta'\theta'} & \chi_{r'r'r'} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} (E_{\omega})_{\phi'}^2 \\ (E_{\omega})_{\theta'}^2 \\ (E_{\omega})_{r'}^2 \\ 2 \cdot (E_{\omega})_{\theta'} (E_{\omega})_{r'} \\ 2 \cdot (E_{\omega})_{\phi'} (E_{\omega})_{r'} \\ 2 \cdot (E_{\omega})_{\phi'} (E_{\omega})_{\theta'} \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

on  $r'$  fa referència a la direcció radial de la Fig. 5,  $\theta$  és l'angle polar i  $\phi$  fa referència a l'angle azimutal. D'aquestes 5 components, però, realment només n'hi ha 3 de diferents, sent aquestes  $\chi_{r'\phi'\phi'} = \chi_{r'\theta'\theta'}$ ,  $\chi_{\phi'\phi'r'} = \chi_{\theta'\theta'r'}$  i  $\chi_{r'r'r'}$ . Finalment les components per a la polarització quedaran reduïdes a;

$$\begin{aligned} P_{\phi'} &= \chi_{\phi'\phi'r'} \cdot 2 \cdot (E_{\omega})_{\phi'} (E_{\omega})_{r'} \\ P_{\theta'} &= \chi_{\phi'\phi'r'} \cdot 2 \cdot (E_{\omega})_{\theta'} (E_{\omega})_{r'} \\ P_{r'} &= \chi_{r'\phi'\phi'} \cdot (E_{\omega})_{\phi'}^2 + \chi_{r'\theta'\theta'} \cdot (E_{\omega})_{\theta'}^2 + \chi_{r'r'r'} \cdot (E_{\omega})_{r'}^2 \end{aligned} \quad (2.16)$$

Seguint el mateix mètode d'integració descrit en el cas de voler determinar la propagació del camp lineal a través de l'estructura del cristall fotònic, trobem que per a l'amplitud del camp en polarització TM, i a la freqüència suma de  $\omega_2$  i  $\omega_3$ , la contribució corresponent a la direcció radial de dipol serà;

$$\begin{aligned} (E_{\omega})_{\perp r'r'r'} &= e^{-ik_1 z} \frac{2\pi\delta D}{\sqrt{3}k_{1z}k_{1s}a^2} \left(\frac{\omega_1}{c}\right)^2 (\chi_{r'r'r'}^2 E_{\omega_3\perp} E_{\omega_2\perp}^*) \\ &\left[ (2 \sin \theta_i \cos \theta_r - \sin \theta_r \cos \theta_i) \cos \theta_i F_{1r'r'r'}^{SH}(k_{1s} D/2) \sin^{-1} \theta \right. \\ &\left. + 2 \sin^2 \theta_i \sin \theta_r F_{2r'r'r'}^{SH}(k_{1s} D/2) \right] \end{aligned} \quad (2.17)$$

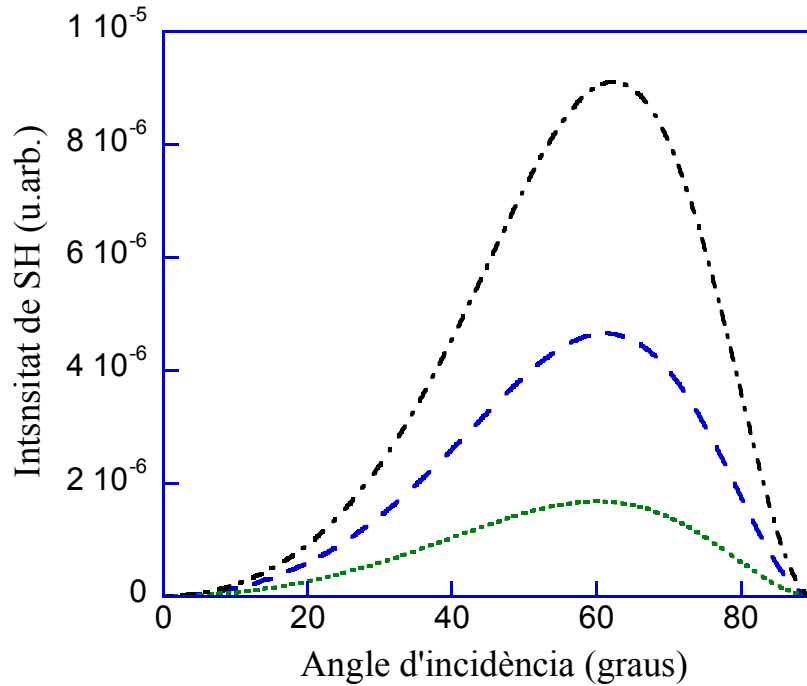
on  $\delta$  és el gruix de la monocapa de material no lineal, sent  $\delta \ll D$ , i  $k_{1s} = k_{\omega_2 z} + k_{\omega_3 z} - k_{\omega_2 z}$ , i els angles  $\theta_i$  i  $\theta_r$  són els d'incidència i reflexió respectivament. Finalment, els factors de forma  $F_{1r'r'r'}^{SH}$  i  $F_{2r'r'r'}^{SH}$  són;

$$F_{1r'r'r'}^{SH} = \frac{3}{k_s^3 D^3} \left[ \left( 1 - \frac{k_s^2 D^2}{3} \right) \sin k_s D' - k_s D' \cos k_s D' \right] \quad (2.18)$$

$$F_{2r'r'r'}^{SH} = \frac{3}{k_s^3 D'^3} \left[ \left( 1 - \frac{k_s^2 D'^2}{2} \right) \sin k_s D' - \left( k_s D' - \frac{k_s^3 D'^3}{6} \right) \cos k_s D' \right] \quad (2.19)$$

sent  $D' = D/2$ . El mateix es pot fer per a la resta de contribucions del tensor de susceptibilitat no lineal, i pel cas de la polarització TE. La solució que s'obté tenint en compte totes les contribucions del tensor  $\chi^{(2)}$  inclou tots els aspectes de la interacció no lineal d'una sola esfera que han estat estudiats en el passat<sup>8</sup> i hi afegeix aquells aspectes relacionats amb el fet de que les esferes estan ordenades en plans, així com la contribució d'un dipol orientat, no necessàriament en direcció radial, a la superfície de la esfera.

Per exemple, si hom té en consideració la generació d'una sola esfera, l'alta simetria dels dipòls distribuïts damunt de la superfície d'aquesta portaria a una cancel·lació de la generació de segon harmònic en la direcció de propagació del camp, cosa que no passa en direccions de menor simetria<sup>8,9</sup>. Malgrat això, la disposició de les esferes distribuïdes al llarg de tot un pla, fa que la contribució d'aquestes es sumi constructivament, generant-se llum a un angle que segueix la llei de reflexió. A la Fig. 6, s'hi pot veure representada la intensitat de llum de segon harmònic generada per un sol pla d'esferes en funció de l'angle d'incidència. La intensitat d'aquesta generació de segon harmònic depèn, tal i com es pot veure a l'equació (2.17), o en les expressions dels factors de forma, equacions (2.18) i (2.19), del paràmetre de xarxa i del diàmetre de les esferes. En aquest cas, si el diàmetre de les esferes decreix, l'efecte de trencament local de la simetria tendeix a disminuir, i la interacció de segon ordre passa a cancel·lar-se.



**Fig. 6** Generació de segon harmònic en reflexió d'un sol pla d'esferes de 120 nm de diàmetre (corba puntejada verda), 147 nm de diàmetre (corba ratllada blava) i 170 nm de diàmetre (corba de ratlla i punt negre).

## 2.5. El mecanisme d'ajust de les fases en els cristalls fotònics.

Tal i com es comentava a l'inici d'aquest capítol, el mecanisme d'ajust de les fases que és necessari en tot procés no lineal en el cas dels cristalls fotònics ens l'aporta la pròpia periodicitat de l'estructura, ja que als llistats de les bandes prohibides que aquests materials presenten per a determinades freqüències es produeixen variacions brusques en la corba de dispersió del material, possibilitant així que els índex de refracció per a les diferents longituds d'ona involucrades la interacció no lineal s'igualin per certes direccions de propagació privilegiades, de manera que es produeix l'ajust necessari entre les velocitats de fase dels diferents camps que intervenen en la interacció.

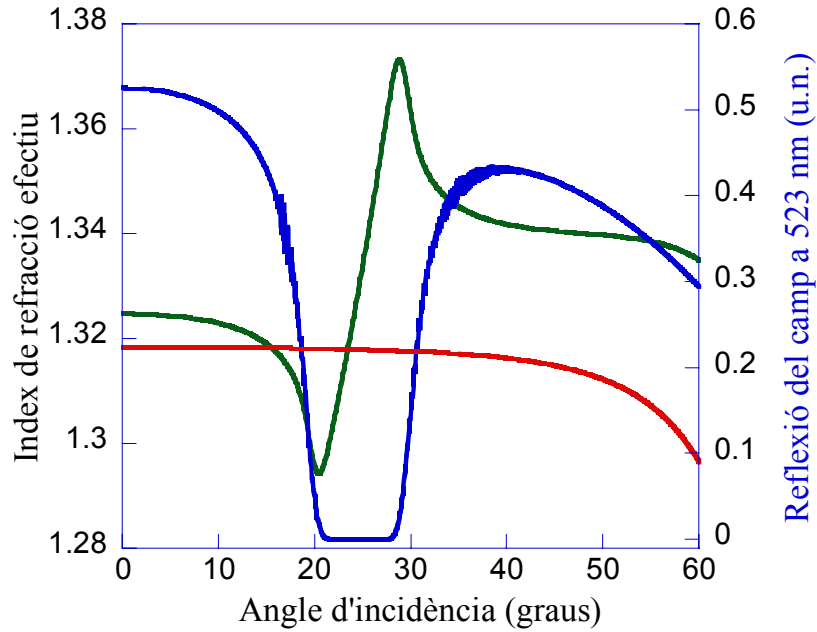
De manera anàloga al que es fa l'estudiar la propagació de la llum en medis homogenis, en el cas dels medis periòdics podem definir un índex de refracció per a tota l'estructura. És el que s'anomena índex de refracció efectiu  $n_{eff}$  que vindrà determinat



per quocient entre la velocitat de la llum en el buit i la velocitat efectiva de fase dins del cristall fotònic<sup>10,11,12</sup>,

$$n_{eff} = \frac{c}{\omega} k(\omega) = \frac{c}{\omega} (k_r(\omega) + ik_i(\omega)) \quad (2.20)$$

A la Fig. 7 es pot observar el comportament de l'índex de refracció efectiu per a un cristall col·loïdal preparat per a la generació de segon harmònic. Aquesta simulació està feta per a una estructura de poliestirè amb esferes de 147 nm de diàmetre i una distància entre plans de 230 nm. Quan s'il·lumina la mostra amb un feix de llum de 532 nm, s'observa l'aparició d'una banda de mínima transmissió, banda de Bragg, centrada als 25° d'incidència normal (corba blava). Es pot comprovar com al llindar de la banda de Bragg, l'índex de refracció efectiu corresponent a la longitud d'ona de 532 nm varia bruscament (corba verda), cosa que no passa per a l'índex de refracció efectiu corresponent a la longitud d'ona doble, que per aquestes direccions de propagació manté un valor pràcticament constant. La dispersió anòmala que es produeix en l'índex de refracció efectiu corresponent a la longitud d'ona, per la qual s'obre la banda prohibida, permet que els índex efectius, tant a la freqüència del camp fonamental com a la corresponent al camp de segona harmònic, s'igualin i que, per tant, es pugui mantenir la fase entre els dos camps, el de bombeig a 1064 nm i el generat a 532 nm, assolint així la condició d'ajust de les fases necessària per a poder dur a terme la interacció no lineal.

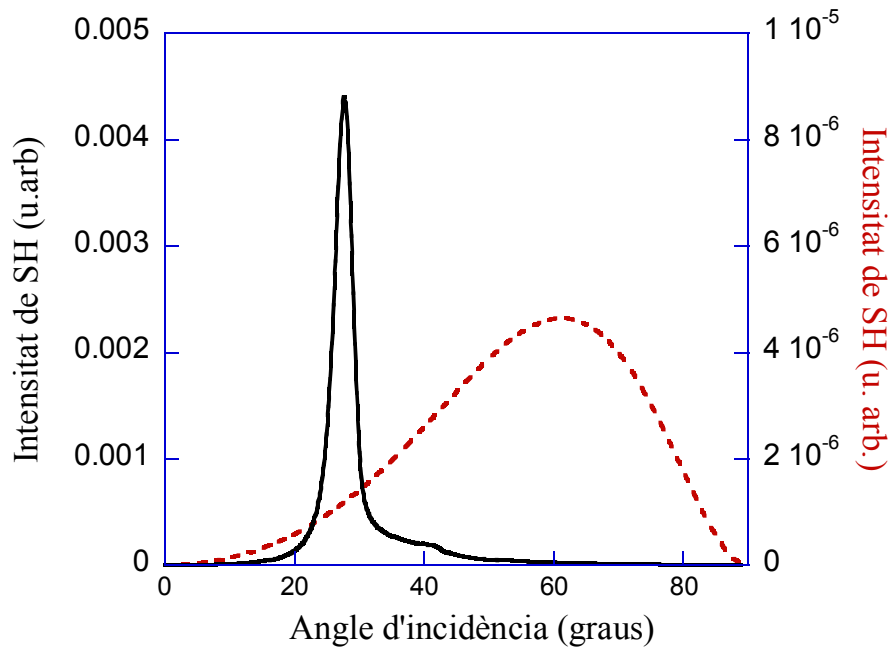


**Fig. 7** Simulació de la transmissió d'un cristall col·loïdal de nanoesferes de poliestirè (blau), i índex de refracció efectiu de l'estructura per a una camp de 1064 nm (vermell) i 532 nm (verd).

De fet, com es pot observar a la Fig. 7, hi ha dos punts on s'igualen els índex de refracció efectius corresponents a les dues longituds d'ona involucrades en el procés, però un d'aquests punts cau dins de la banda prohibida, direcció que és inaccessible per una de les dues longituds d'ona. Conseqüentment, només hi ha una direcció per la qual és donen les condicions adequades pel correcte ajust de les fases. Com que la direcció amb la que és possible aquest procés paramètric de segon ordre ve determinada per l'existència del mecanisme d'ajust de les fases i aquest depèn de la posició de la banda de reflexió de l'estructura ordenada, l'angle de propagació per l'interior del cristall fotònic pel qual es donen les condicions adequades per a la generació de segon harmònic vindrà determinat pels paràmetres de xarxa del cristall col·loïdal amb el que volem treballar.

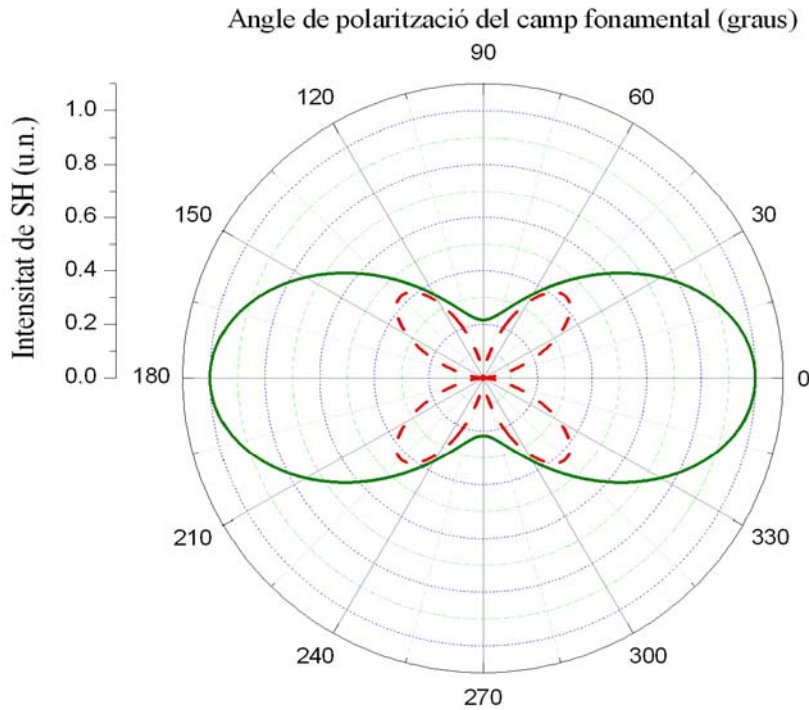
Utilitzant el model teòric descrit per a la interacció no lineal en el si d'un cristall fotònic col·loïdal podem repetir una de corbes de la Fig. 6, però ara veient quin és l'efecte de posar no un, si no tot un conjunt de plans. Agafant per exemple el cas de les esferes de 147 nm de diàmetre, podem observar, a la Fig. 8, com a l'afegir l'efecte conjunt de la periodicitat que aporten a l'estructura la presència dels 900 plans

crystal·lins, es produeix un intens pic en la generació de segon harmònic en una direcció privilegiada, que correspondrà a aquella direcció on s'assoleix la condició d'ajust de les fases, just al llindar de la banda prohibida.



**Fig. 8** Comparació entre la generació de segon harmònic en reflexió de 900 plans (corba negra contínua) i d'un sol pla d'esferes (corba vermella discontinua).

És interessant dur a terme el càlcul de la generació de segon harmònic en la mateixa estructura col·loïdal i observar el comportament de la intensitat de la llum generada en funció de la polarització del camp incident. A la Fig. 9, s'observa com la dependència de la intensitat de la llum generada de segon harmònic respecte a la polarització, és la que s'espera d'una interacció en superfície, on la llum generada quan el camp de bombeig està polaritzat, tan sigui en mode TM (punts a  $0^\circ$  i  $180^\circ$ ) com en mode TE (punts a  $90^\circ$  i  $270^\circ$ ), surt sempre polaritzada en mode TM, representada al gràfic per la corba verda.



**Fig. 9** Simulació de la dependència de la generació de segon harmònic respecte de les polaritzacions dels camps incident i generat. En verd (corba contínua) la mesura per a la polarització TM del camp generat i en vermell (corba discontinua) per a la polarització TE.

### 3. Obtenció d'un cristall centrosimètric no lineal.

#### 3.1 Introducció.

Per a fer possible l'obtenció d'un cristall fotònic col·loïdal per a la generació eficient de segon harmònic cal aconseguir el doble objectiu de, disposar d'unes esferes amb una no-linealitat gran a la superfície, alhora que la càrrega superficial present en aquestes nanoesferes, necessària per a possibilitar l'auto ordenació dels col·loïdes, no quedi apantallada com a conseqüència de la presència dels cromòfors no lineals. Per tal d'aconseguir aquesta configuració del material s'ha optat per la utilització d'unes esferes de poliestirè modificades, que presenten dos grups funcionals diferents a la superfície. Uns grups sulfats ( $\text{OSO}_3^-$ ) responsables de l'estabilitat del col·loide i uns grups carboxilats ( $\text{COOH}$ ) altament reactius. En aquests últims és on serà possible lligar

químicament la molècula orgànica que ha de ser la responsable de la no linealitat del material, mentre que els grups sulfats romandran lliures per . Aquest tipus d'esferes de poliestirè, que són comunament utilitzades en alguns tests immunològics, on és necessari un enllaç covalent d'una proteïna o d'alguna altra molècula activa a la superfície de l'esfera, poden adquirir-se comercialment. En aquest cas, el material utilitzat prové de la empresa Ikerlat S.A, i les característiques del làtex escollit per a l'obtenció dels cristalls col·loïdals no lineals es poden veure a la Taula 1.

Tipus de làtex	Poliestirè carboxilat
Mida de la partícula	147±2 nm
Densitat de càrrega superficial (COOH)	17.63 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
Parking àrea	92.9 $\text{Å}^2/\text{grup}_{\text{COOH}}$
Contingut en sòlid	10 %
Densitat de les nanoesferes	1.05 $\text{g}\cdot\text{cm}^3$

**Taula 1** Característiques del làtex. El fabricant no proporciona les dades referents als grups sulfats.

En general, aquest enllaç es fa entre un grup amino, present en la proteïna, i el grup carboxilat de la superfície de la nanoesfera de poliestirè. En aquest cas, s'han utilitzat tècniques de metodologia de síntesi en fase sòlida, per tal d'enllaçar covalentment un gran nombre de molècules orgàniques amb una elevada no linealitat als grups carboxilats presents a la superfície d'aquestes esferes de poliestirè modificades. La síntesi en fase sòlida és un mètode en qual la molècula que volem sintetitzar es va creant pas a pas, fent ús de diferents blocs constructius que acabaran conformant el producte final. Comparada amb la síntesi normal en fase líquida, en la síntesi en fase sòlida és més fàcil de separar el reactant sobrant del producte final. Aquest mètode s'utilitza sovint en la síntesi de pèptids, d'àcid desoxiribonucleic (ADN) i d'altres molècules que necessitin ser sintetitzades en una certa alineació.

Els blocs constructius que s'utilitzen per a dur a terme la síntesi en fase sòlida de la molècula, acostumen a tenir dos grups funcionals que inicialment es protegeixen. Després, de manera controlada, es van desprotegint els grups funcionals dels diferents

blocs constructius que han de participar en cada una de les etapes de la reacció desitjada. El primer dels blocs amb el que s'inicia la síntesi de la molècula es lliga, a través d'un dels seus grups funcionals, a una partícula que anomenem gra i posteriorment, pas a pas, es van afegint els diferents blocs constructius fins que la síntesi completa de la molècula està acabada. Un cop sintetitzada la molècula, aquesta es separa del gra per tal de disposar del producte final.

L'aplicació d'aquesta nova metodologia de síntesi del material no lineal amb el que després s'acaba formant el cristall fotònic, és un dels factors responsables de la gran millora que s'ha experimentat en l'eficiència del procés de generació de segon harmònic en aquest tipus de materials. A més a més, cal destacar que, fent ús d'aquest procediment és possible incorporar, a les múltiples interfícies del material, la gran majoria dels cromòfors no lineals orgànics i organometàl·lics descrits a la literatura, mostrant-se com a una tècnica vàlida per a la síntesi d'estructures orgàniques i centrosimètriques amb bones propietats òptiques no lineals de segon ordre.

### **3.2. Elecció del cromòfor no lineal. El Cristall Violeta.**

Des dels inicis de l'estudi de l'òptica no lineal s'han estudiat i investigat una gran varietat de materials tals com els sòlids inorgànics, els compostos orgànics i organometàl·lics, els polímers o els cristalls líquids, per tal de poder-ne aprofitar i millorar les seves respostes no lineals en front a la interacció amb un camp òptic. Els cristalls inorgànics s'utilitzen, ja des de fa temps, en dispositius òptics i electroòptics comercials, tanmateix, per a certes aplicacions aquests materials inorgànics presenten alguns inconvenients o limitacions com ara el cost, les dificultats en el processament i la poca flexibilitat alhora d'incorporar-los-hi d'altres propietats. En aquest sentit, les molècules orgàniques poden aportar solucions a algunes necessitats concretes. Des de fa anys un gran nombre d'aquestes molècules orgàniques han estat estudiades, donant lloc a respostes no lineals més ràpides i, en molts casos, elevades que els compostos inorgànics.

Els enllaços que formen les molècules orgàniques són, en la seva majoria, covalents, del tipus  $\sigma$  o  $\pi$ . Mentre que la densitat electrònica d'un enllaç  $\sigma$  està fortament localitzada, la mobilitat del núvol electrònic de l'enllaç  $\pi$  és molt gran i, per tant, ho és la reacció que tindrà en front a la presència d'un camp elèctric. Però tal i com s'ha vist, en el cas de voler utilitzar aquestes molècules per a processos òptics no lineals de segon ordre, els requeriments de simetria faran necessari que la molècula en qüestió sigui no centrosimètrica<sup>13</sup>. De manera generalitzada, les molècules orgàniques que presentaran valors de la hiperpolaritzabilitat ( $\beta$ ) elevats seran aquelles que disposin de grups fortament electrodonadors i grups fortament electroacceptors conjugats a través d'un sistema  $\pi$ .

D'entre les moltes molècules orgàniques amb bones propietats òptiques no lineals, per tal de formar aquesta capa de material no lineal s'ha escollit, com a cromòfor orgànic no lineal, el Cristall Violeta (CV) que, convenientment modificat, podrà ser enllaç covalentment a la superfície de la nanoesfera de poliestirè. Escollim aquest colorant orgànic ja que és la molècula que, un cop adsorbida en un substrat pla, i comparada amb d'altres molècules orgàniques que també presenten grups donadors/acceptors i, per tant, tenen possibles bones característiques no lineals, ha donat millors resultats en quan a eficiència de la conversió de llum infraroja de 1064 nm a llum verda de 532 nm. Al comparar, per exemple, l'eficiència en la generació de segon harmònic d'una monocapa d'un cromòfor no lineal ben conegut com és el DAST ((4-dimetilamino)-4-estilbenzosulfat sòdic)<sup>14</sup>, amb l'eficiència d'una monocapa de CV s'ha pogut observar que el senyal mesurat és 3.8 vegades més gran a l'utilitzar com a cromòfor no lineal el CV que no pas en el cas de la monocapa de DAST.

Centraré l'atenció en la molècula del CV ja que, com es podrà comprovar en el punt 4 del present capítol, és també fent ús d'aquest cromòfor no lineal com s'han obtingut els millors resultats quan s'avalua l'eficiència de la generació de segon harmònic en un cristall col·loïdal. Tot i això, els detalls de com es pot procedir per a realitzar l'enllaç de la molècula no lineal a la superfície de les nanoesferes de poliestirè, en aquest cas centrat al CV, són molt semblants en cas de voler utilitzar d'altres molècules orgàniques.

El Cristall violeta, Fig. 10, és un dels colorants sintètics més antics que es coneixen<sup>15</sup>, soluble en aigua i en una gran varietat de solvents orgànics, s'ha utilitzat principalment en medicina per a marcar bacteries així com en d'altres processos histològics. Industrialment també s'ha utilitzat sovint en l'elaboració de diferents tints.

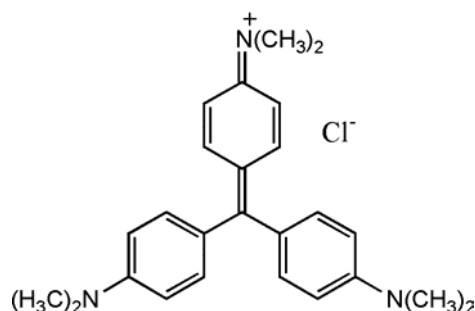


Fig. 10 Formulació de la molècula del Cristall Violeta

Les propietats òptiques no lineals d'aquest cromòfor orgànic provenen de la seva estructura i del seu caràcter electrònic. Quan la molècula està dipositada damunt d'una superfície carregada, com serà el cas al posar-la damunt de la superfície de les nanoesferes de poliestirè, el caràcter catiónic de la molècula provoca que es produeixi una transferència de càrrega des dels grups dimetilamina axials cap al carboni central donant-li a la molècula una configuració piramidal<sup>16</sup> i creant així un moment dipolar net, com es veu esquemàticament representat a la Fig. 11.

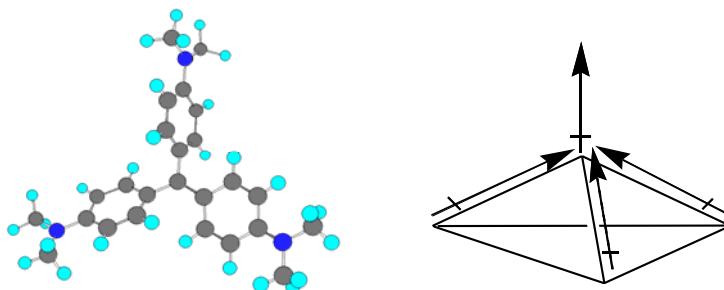
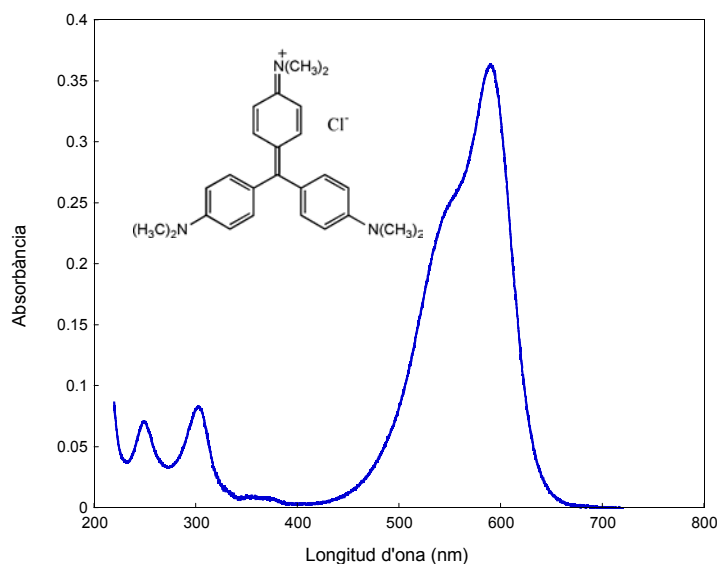


Fig. 11 Geometria i formulació de la molècula de Cristall Violeta.



La hiperpolaritzabilitat ( $\beta$ ) del CV calculada en les condicions en les que es realitzen les mesures de generació de segon harmònic en aquesta tesi, és a dir utilitzant com camp a fonamental pel bombeig de les mostres un làser de Nd:YAG que emet polsos amb una longitud d'ona de 1064 nm, és elevada,  $\beta_{CV}(1064nm) = 3 \cdot 10^{-27}$  esu<sup>17</sup>. A més a més, una altra característica que fa interessant l'ús d'aquesta molècula per a la generació del segon harmònic quan el camp fonamental cau dins de l'infraroig proper és, com es pot observar en la Fig. 12, la presència d'un pic intens d'absorció a 592 nm, longitud d'ona propera a la que correspondrà al camp de segon harmònic a generar. Aquesta característica possibilita que es doni lloc a un efecte ressonant que serà positiu per a la hiperpolaritzabilitat i, per tant, per a la resposta no lineal de la molècula en les condicions experimentals.



**Fig. 12** Espectre d'absorció del Cristall Violeta en aigua.

El Cristall Violeta escollit per tal de poder ser enllaçat a les nanoesferes de poliestirè és una molècula anàloga al Cristall Violeta comercial en la qual, un dels grups dimetilamino presents a l'extrem dels anells aromàtics es canvia per un grup hidroxietil-metilamino. D'aquesta forma, serà possible crear un enllaç èster entre el grup hidroxietil-metilamino i els grups carboxilats presents a la superfície de la nanoesfera. A aquesta molècula de Cristall Violeta, convenientment modificada, l'anomenaré d'aquí en endavant etanol CV<sup>18</sup>.

### 3.3. Enllaç del cromòfor no lineal a la superfície de les nanoesferes de poliestirè.

La suspensió col·loïdal amb la que treballem requereix que la reacció per enllaçar el cromòfor no lineal a la superfície de les nanoesferes de poliestirè sigui una reacció en medi aquós. D'altra banda, per tal de garantir l'estabilitat del col·loide durant tot el procés és molt important evitar canvis bruscos en el pH de la suspensió. Els intents inicials de dur a terme la reacció entre els grups carboxílics presents en la superfície de les nanoesferes de làtex i l'etanol CV, es van provar en fase homogènia, però van portar a la brusca agregació de les nanoesferes. Per tal d'activar els grups carboxílics de la superfície de les nanoesferes s'utilitza com a agent d'activació l'hidroclorur de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-carbodiimida, coneguda com EDC, una sal positivament carregat i soluble en aigua (Fig. 13).

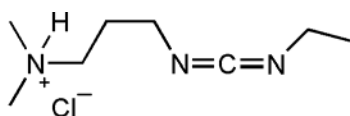
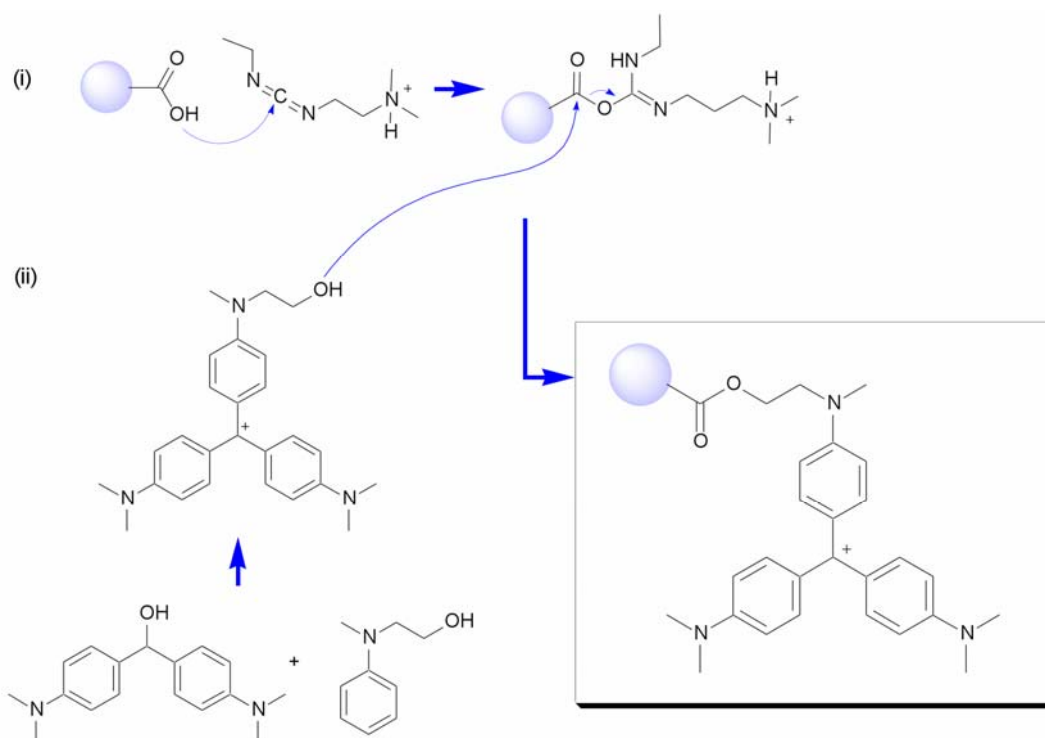


Fig. 13 Estructura del EDC

Al treballar en fase homogènia, tan la reacció química com l'adsorció física poden ocórrer ràpida i simultàniament, una amb els grups de carboxilats i l'altre amb els grups sulfats, alterant, en gran mesura, la densitat de càrrega de la superfície de les nanoesferes. Aquest fet provoca la desestabilització del col·loide i porta al sistema a la coagulació. Això es pot evitar si s'utilitza una membrana de diàlisi que forçarà els reactius a una lenta difusió cap al làtex, permetent així la redistribució progressiva de la densitat de càrrega superficial i evitant l'agregació de la suspensió col·loïdal. L'ús d'aquesta membrana de diàlisi que permet que els canvis en la superfícies de les esferes de poliestirè siguin lents, i se'n pugui evitar així la seva coagulació, és el mètode que s'ha utilitzat habitualment per a permetre la difusió del cromòfor no lineal cap a les nanoesferes quan es vol que aquest quedi adsorbit a la superfície de les mateixes.

El procediment consisteix en l'ús d'una solució de reactius, a la qual s'hi introdueix una quantitat coneguda de làtex. Per tal d'evitar el contacte brusc i directe del

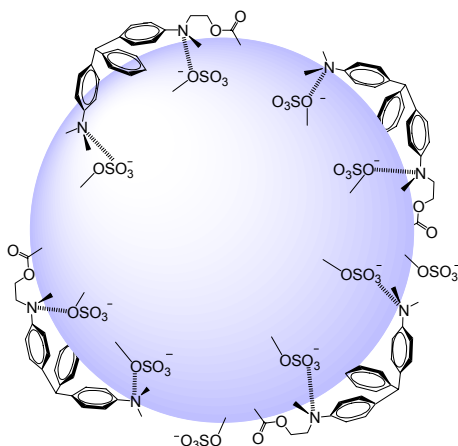
làtex amb els reactius i permetre que les condicions de la suspensió col·loïdal vagin canviant lentament, de manera que no se'n produeixi la seva coagulació, la suspensió de nanoesferes de poliestirè es posa a l'interior d'una membrana de diàlisi tubular amb els extrems tancats, formant una bossa a mode de caramel, i és aquesta bossa la que s'introdueix a la solució de reactius. Els reactius necessaris, tant l'EDC per activar els grups carboxílics de la superfície de les nanoesferes com l'etanol CV, es difonen lentament a través de la membrana de diàlisi des de la solució exterior fins a les partícules de làtex. Un cop els grups carboxilats estan apunt per a la reacció, les molècules d'etanol CV que s'han anat difonent a través de la membrana de diàlisi formen un enllaç èster amb la nanoesfera de poliestirè. Durant aquest procés, que es pot veure esquematitzat a la Fig. 14, es pot observar com les nanoesferes de poliestirè van agafant un intens color violeta característic de l'etanol CV, sense que se'n senti la seva estabilitat col·loïdal.



**Fig. 14** Representació esquemàtica de la formació de l'enllaç covalent entre l'etanol CV i els grups carboxilats de la nanoesfera de poliestirè.: (i) Activació dels grups mitjançant l'EDC. (ii) Formació de l'enllaç èster entre l'etanol CV i la nanoesfera.

En diverses ocasions s'ha pogut observar com un excés gran de cromòfor en la solució externa de reactius acaba provocant la coagulació del làtex. Empíricament s'ha comprovat que, per tal d'evitar aquesta coagulació i poder dur a terme la reacció en bones condicions, la concentració molar òptima de cromòfor no lineal s'ha de moure en un rang d'entre un 60% i 200% de la quantitat teòrica de grups carboxilats disponibles en la superfície de les nanoesferes. Aquesta concentració es pot determinar a partir del valor d'ocupació de superfície per grup carboxilat que proporciona el proveïdor del làtex.

Un cop finalitzada la reacció de cromòfor amb les nanoesferes de poliestirè, cal procedir al rentat de la suspensió col·loïdal per tal d'assegurar-nos que no queden molècules de colorant no enllaçades en suspensió amb el col·loide, i per tal d'alliberar els grups sulfats que poguessin haver quedat apantallats per culpa d'alguna molècula adsorbida a la superfície. A tal efecte la suspensió col·loïdal es deixa, durant 24 hores, dins de la membrana de diàlisi, en una bany d'aigua desionitzada en presència d'una resina d'intercanvi iònic. A la Fig. 15 es pot veure una representació de com és l'aspecte final de la nanoesfera un cop les molècules d'etanol CV s'han enllaçat a la seva superfície.



**Fig. 15** Configuració final d'una esfera de poliestirè coberta amb l'etanol CV. Els grups carboxilats presents a la superfície s'han utilitzat per fer l'enllaç amb el colorant orgànic, mentre que els grups sulfats romanen lliures i asseguren l'estabilitat de la suspensió col·loïdal.

A la Taula 2 es presenten els resultats obtinguts al preparar 4 mostres de poliestirè amb CV quan es segueixen diferents procediments per a dipositar la molècula no lineal a la superfície de les nanoesferes. La primera d'elles (S.ads) és una mostra que s'ha obtingut adsorbint físicament el Cristall Violeta damunt de les nanoesferes. La manera de preparar aquesta mostra és simplement deixar que una solució poc concentrada ( $10^{-6}$  M) de colorant és difongui lentament a través de la membrana de diàlisi cap a la suspensió col·loïdal. La concentració de colorant ha de ser baixa per tal d'evitar que es dipositin masses molècules damunt dels grups superficials de les nanoesferes de làtex, ja que si no la suspensió col·loïdal perd estabilitat i acaba col·lapsant. Les altres mostres s'han preparat provant diferents paràmetres de reacció per tal de trobar les condicions més idònies per obtenir una millor cobertura de les nanoesferes. S'ha pogut comprovar que la millor manera de garantir la estabilitat del col·loide, i per tant assegurar-ne una millor cristal·lització, és separar la reacció en dues etapes i poder-ne controlar el pH de forma independent. En una primera etapa, on s'activen els grups carboxilats, es manté un pH lleugerament àcid, mentre que en la segona etapa de la reacció, on s'acaba formant l'enllaç èster, convé mantenir el pH de la solució en valors lleugerament bàsics.

<i>Mostra</i>	<i>condicions de reacció</i>	<i>Cobertura (%)</i>
<b>S-ads.</b>	$10^{-6}$ M, 48 h	2
<b>S1</b>	0.8 eq. etanol-CV, 16 h, pH 5.30	29
<b>S2</b>	1.2 eq. etanol-CV, 6 h, pH 5.30 + 24 h, 70 °C, pH 8.30	74
<b>S3</b>	0.7 eq. etanol-CV, 6 h, pH 5.30 + 16 h, 70 °C, pH 8.30	62

**Taula 2** Eficiència en la generació de segon harmònic segons diferents condicions de reacció. Els valors estan normalitzats a l'eficiència obtinguda en el cas en que la molècula es diposita damunt de les nanoesferes per adsorció.

Les millors condicions trobades per a la primera etapa de la reacció comprenen un excés d'EDC, temperatura ambient i un temps de reacció de sis hores. Per a la subsegüent esterificació, els temps de reacció necessaris són una mica més llargs, entre

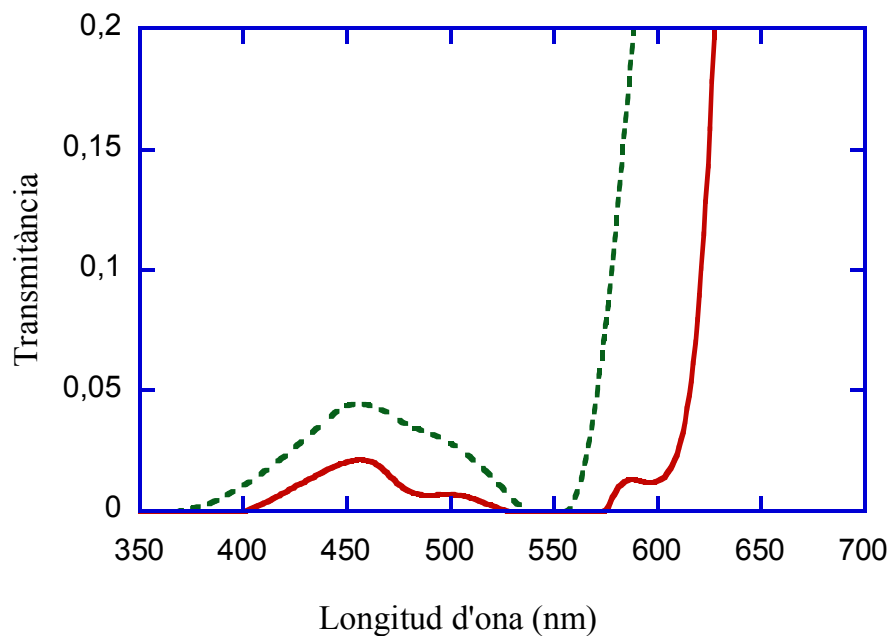
16 i 24 hores, i la temperatura de reacció convé mantenir-la en el rang de 60-70°C per tal de produir els millors resultats.

La cobertura molecular de la superfície de les nanoesferes de poliestirè es pot determinar per quantificació colorimètrica del cromòfor que queda sense haver reaccionat al final de tot el procés. La raó per la que s'ha optat pel mètode colorimètric per a determinar el rendiment de la reacció és per la seva senzillesa i suficient precisió per aquest propòsit. La possible valoració per conductimetria dels grups carboxilats lliures, una altra manera habitual per a determinar el rendiment de reaccions d'esterificació, no és aplicable en el nostre cas, degut a que les molècules de l'etanol CV enllaçat tenen una càrrega positiva amb el contraió corresponent, un clorur en aquest cas. Aquest últim ió pot ser desplaçat, total o parcialment, per tal de neutralitzar la càrrega positiva dels grups carboxilats que romanen lliures després de la reacció, o per part dels grups sulfats presents a la superfície de les nanoesferes. A més a més, els grups hidroxils de la base que caldria utilitzar per a fer la valoració podrien atacar a l'àtom de carboni positivament carregat, destruint el cromòfor no lineal. Aquesta reacció que podria destruir la molècula no lineal, no és tan ràpida com una reacció àcid-base, però pot ser-ho prou com per donar a lloc un factor indeterminat d'inexactitud en la valoració del rendiment de la reacció.

La cobertura de grups carboxilats, i per tant el rendiment de la reacció d'esterificació, es situa entre el 60% i el 70%. Donat que, d'una banda, no tots els grups carboxilats són accessibles per tal de poder-hi enllaçar una molècula i, d'altra banda, alguns dels que si ho són queden bloquejats per grups propers que ja han reaccionat, aquests rendiments són propers a la màxima cobertura possible. També val la pena tenir en compte que donada la mida de la molècula d'etanol CV, uns 100 Å<sup>2</sup>, i pel fet de fer servir esferes de 147nm de diàmetre, es pot concloure que pràcticament la totalitat de la superfície de cada nanoesfera esfera està coberta per una monocapa de molècules d'etanol CV.

Si s'observen els espectres d'absorció obtinguts per a dos dels cristalls mostrats en la Taula 2, per exemple la mostra anomenada S3, un cristall on el cromòfor no lineal s'ha lligat a la superfície de les nanoesferes mitjançant un enllaç covalent, i l'obtinguda per absorció S-ads, es pot comprovar l'augment en la quantitat de material no lineal

dipositat en la superfície de les nanoesferes quan es du a terme l'enllaç covalent. A la Fig. 16, per al cas de la mostra preparada per adsorció física (corba verda i discontinua), s'observa l'aparició de dos mínims en la transmissió, centrats l'un a 550 nm, i l'altre, menys marcat, centrat a 470 nm. El mínim en transmissió centrat a 550 nm correspon a la difracció Bragg provocada pels plans (111) de l'estructura del cristall fotònic, que són paral·lels al vidre de la cubeta que conté el cristall. Degut a la poca concentració de CV que es pot dipositar en les superfícies de les nanoesferes quan la mostra es prepara per adsorció, la presència del colorant no es fa evident a l'observar l'espectre de transmissió.



**Fig. 16** Espectre de transmissió de dos cristalls col·loïdals amb CV. En verd i discontinu mostra amb el CV adsorbit. En vermell i continu mostra amb l'etanol CV enllaçat.

D'altra banda, la corba vermella correspon a la mostra S3, on s'ha enllaçat covalentment l'etanol CV. En aquest cas s'hi poden observar tres mínims. L'un també centrat aproximadament als 550 nm, altre cop és el que correspon a la difracció Bragg. Un altre centrat a 470 nm, i un tercer centrat a 590 nm. Aquest últim mínim correspon, com es pot veure comparant amb la corba d'absorció del CV, Fig. 12, al màxim d'absorció de la molècula orgànica, denotant una major presència del cromòfor no lineal en l'estructura del cristall fotònic respecte a la que hi ha en el cas en que aquest és

adsorbit. El mínim que s'observa centrat a 470 nm es pot atribuir a la reflexió Bragg produïda per d'altres conjunts de plans, diferents del (111), i que no són paral·lels a la cubeta que conté el cristall<sup>19</sup>.

### 3.4. Preparació del cristall col·loïdal no lineal.

Un cop obtingut el làtex ja modificat i amb la presència de les molècules de colorant enllaçades a la superfície, es pot procedir a la cristallització de la suspensió col·loïdal extraient-ne els ions en suspensió que queden en el col·loide mitjançant l'ús d'una resina d'intercanvi iònic, obtenint-ne al final un a suspensió de nanoesferes de poliestirè ordenades formant una xarxa fcc<sup>20</sup>. A la Fig. 17 s'hi pot veure una fotografia de l'aspecte final d'un d'aquests cristalls quan s'il·lumina amb llum blanca difosa. La fotografia està agafada a l'angle adequat per tal de que es pugui apreciar la reflexió Bragg per a la part verda de l'espectre.



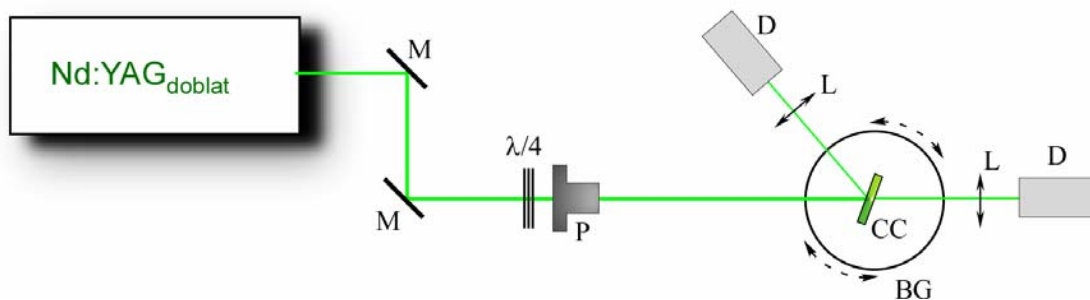
**Fig. 17** Fotografia d'un cristall col·loïdal un cop format. Les tonalitats blaves són degudes a la presència del Cristall Violeta a la superfície de les nanoesferes, mentre que els tons verds que s'observen són provocats per la reflexió Bragg de part de l'espectre de llum blanca que l'il·lumina.

Val la pena assegurar-nos que el cristall obtingut respon als paràmetres necessaris per a dur a terme l'experiment de generació de segon harmònic. És a dir, si



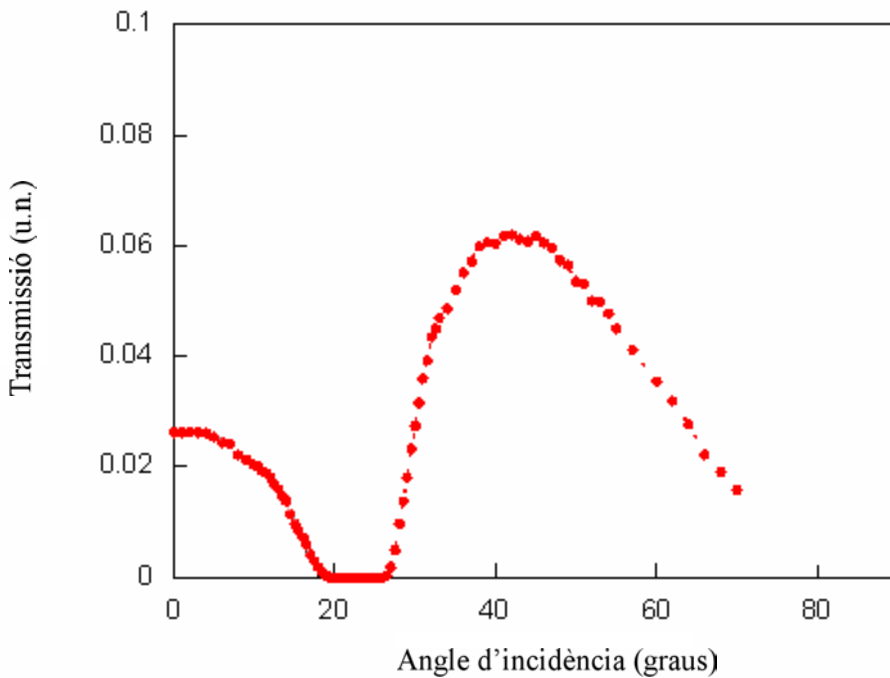
L'estructura serà la adequada per a que s'hi puguin donar les condicions necessàries de l'ajust de les fases entre el camp fonamental, amb el que bombejarem la mostra, i el camp de segon harmònic que es generarà. Com s'ha vist amb anterioritat, per a que es donin aquestes condicions cal que el paràmetre de xarxa del cristall fotònic sigui tal que presenti una banda de reflexió Bragg de primer ordre per a la longitud d'ona del segon harmònic. D'aquesta forma, la dispersió anòmala que presentarà la corba de l'índex de refracció efectiu corresponent al segon harmònic, quan el camp es propaga en la direcció corresponent al llinar de la banda de Bragg, farà possible el procés d'interacció paramètrica de segon ordre.

Per a mesurar les característiques de la propagació lineal de la llum a través de l'estructura i poder-ne determinar la posició de la banda de Bragg, es dissenya l'experiment representat a la Fig. 18, amb el que serà possible dur a terme la mesura la transmissió, o de la reflexió, del cristall col·loidal a la freqüència  $2\omega$ . En aquest cas, per a realitzar les mesures, s'ha utilitzat un làser continu de Nd:YAG doblat, que ens proporciona un bombeig molt estable amb una longitud d'ona de 532 nm. El làser utilitzat emet un feix de llum contínua en polarització TM, fent ús d'una làmina  $\lambda/4$ , que ens passarà la polarització lineal de llum emesa pel làser a una llum polaritzada circularment, combinada amb un polaritzador, podem escollir la polarització amb la que fem les mesures.



**Fig. 18** Muntatge experimental per a la determinació de la transmissió i la reflexió en funció de l'angle d'incidència d'un cristall col·loidal. M: Miralls,  $\lambda/4$ : Làmina quart d'ona, P: Polaritzador, D: Fotodetector de silici, L: Lent convergent, BG: Base giratòria, CC: Cristall col·loidal.

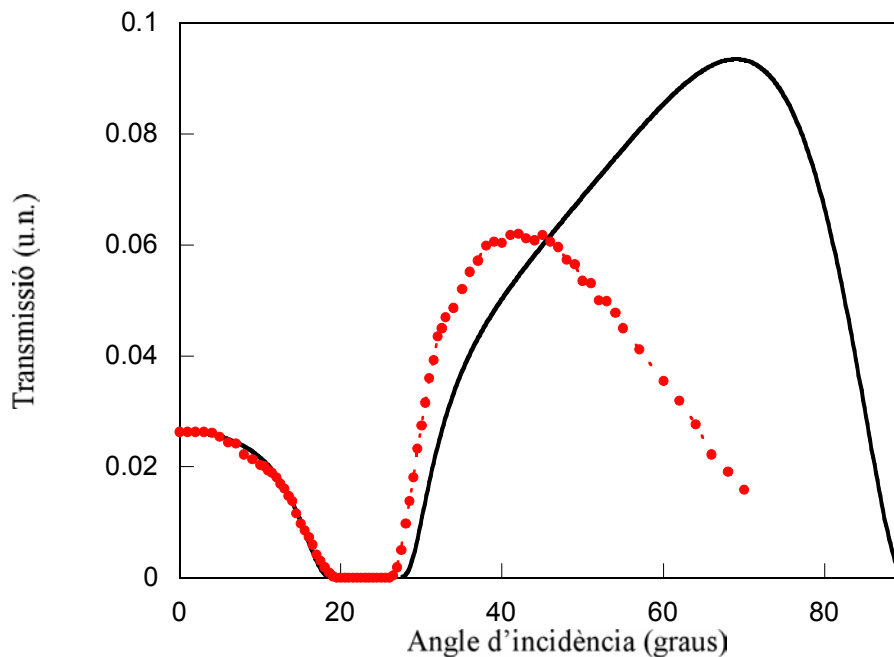
A la Fig. 19 es pot observar la mesura experimental de la transmissió, d'un feix de llum làser de 532 nm e longitud d'ona, en funció de l'angle d'incidència respecte a la normal als plans (111) de la xarxa fcc d'un cristall col·loïdal. El cristall utilitzat és una mostra crescuda amb esferes de poliestirè de 115 nm de diàmetre suspeses en aigua, amb una dispersió en la mida de les esferes del 4.7%. La suspensió col·loïdal s'ha fet cristal·litzar a l'interior d'una cubeta de vidre de 500  $\mu\text{m}$  de gruix. Les mesures estan fetes amb la llum polaritzada en mode TM, aprofitant que aquesta és la polarització que dona directament el làser. Malgrat és sabut que la banda de transmissió d'aquestes estructures difereix lleugerament segons quina sigui la polarització del camp incident, la posició del centre de la banda de Bragg es manté, tant si la transmissió la observem amb llum polaritzada TM com amb el camp polaritzat en mode TE <sup>21</sup>. Aquesta informació ens serà suficient per a determinar si l'estructura obtinguda és adequada per a dur a terme els experiments d'interacció paramètrica.



**Fig. 19** Mesura de la transmissió d'un cristall col·loïdal de 500 $\mu\text{m}$  de gruix format d'esferes de poliestirè de 115 nm de diàmetre.

Si utilitzem el model de propagació lineal de la llum a través de l'estructura d'un cristall col·loïdal, explicat en la secció 2.2 d'aquest capítol, per fer un ajust teòric de la transmissió d'aquest cristall a les dades experimentals, podem determinar quin és el

paràmetre de xarxa de l'estructura. Per a la realització de la simulació numèrica s'ha utilitzat com a índex de refracció a la longitud d'ona de 532 nm un valor de 1.59 per al poliestirè i de 1.333 en el cas de l'aigua. Per poder tenir en compte la dispersió en la mida de les esferes existent en la mostra real, al fer la simulació numèrica es fa un promig sobre les diferents contribucions degudes a les diferents mides d'esferes que hi ha. També és possible tenir en compte una absorció efectiva que vindrà donada per la dispersió que l'estructura produeix sobre el camp incident. A la Fig. 20 es pot veure l'ajust teòric, corba negra, aconseguit amb el càlcul numèric quan s'agafa una distància entre plans de 210 nm. Els punts vermells són les mesures experimentals presentades a la figura anterior.

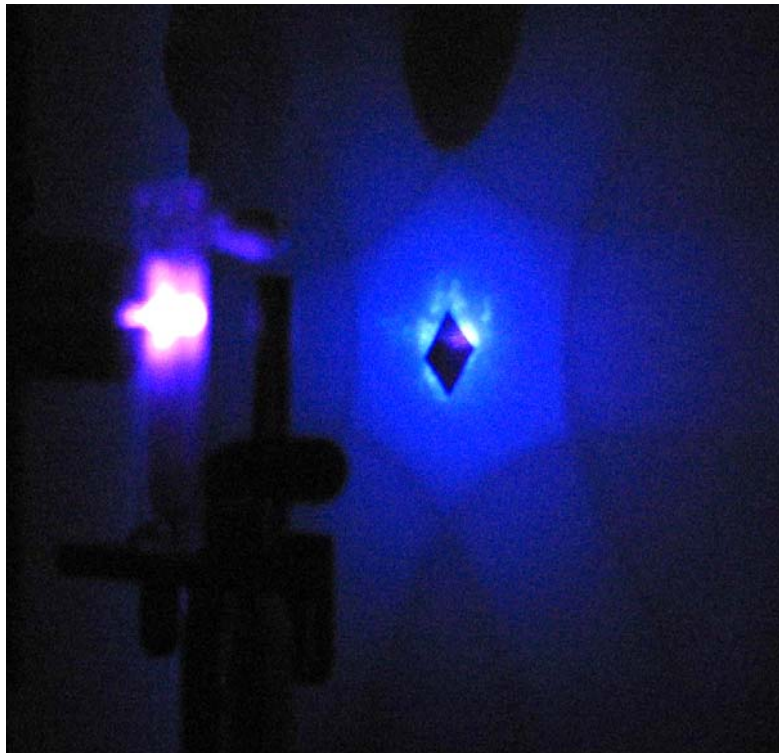


**Fig. 20** Transmissió d'un cristall col·loïdal de 500  $\mu\text{m}$  de gruix format per esferes de poliestirè de 115 nm de diàmetre. Els punts vermells són dades experimentals, mentre que la corba negra és l'ajust teòric si agafem una separació entre els plans de l'estructura de 210 nm.

Es pot observar com l'ajust de la primera meitat de la corba amb les mesures experimentals és molt bo, encara que es produeix una discrepància entre l'ajust teòric i les dades experimentals quant anem a angles majors on, en el cas de l'experiment, comença a veure's l'influència d'altres conjunts de plans diferents als (111), cosa que no està tinguda en compte el model teòric. Malgrat això, el model de propagació lineal

es mostra vàlid per a l'ajust de la posició de la banda de transmissió i la determinació dels paràmetres que defineixen la xarxa cristal·lina.

Il·luminant el cristall de la Fig. 17 amb un feix de llum de 400 nm de longitud d'ona, focalitzat amb un objectiu de microscopi de 10 mm de focal, i projectant damunt d'una pantalla la imatge de la difracció de la llum obtinguda per transmissió, s'observa clarament el patró de difracció dels sis anells de Kossel corresponents als sis vectors de la xarxa recíproca adjacents al vector perpendicular a les cares de la cubeta, és a dir als plans (111) de la xarxa cristal·lina. Aquest patró de difracció es pot veure a la fotografia de la Fig. 21. Al anar movent la mostra, mantenint sempre la orientació perpendicular al feix del làser, per tal de poder observar diferents punts de l'estructura cristal·lina, no s'aprecien canvis en el patró de difracció, cosa que ens indica la formació d'un únic domini cristal·lí, i per tant de que la mostra obtinguda és de bona qualitat.



**Fig. 21** Anells de Kossel observables quan un dels cristalls fabricats s'il·lumina amb llum làser de 400 nm. Al centre de la fotografia, el feix del làser en direcció perpendicular al cristall i a la pantalla, s'ha tapat per poder observar millor la figura de difracció.

## 4. Experiments de generació de segon harmònic en cristalls col·loïdals.

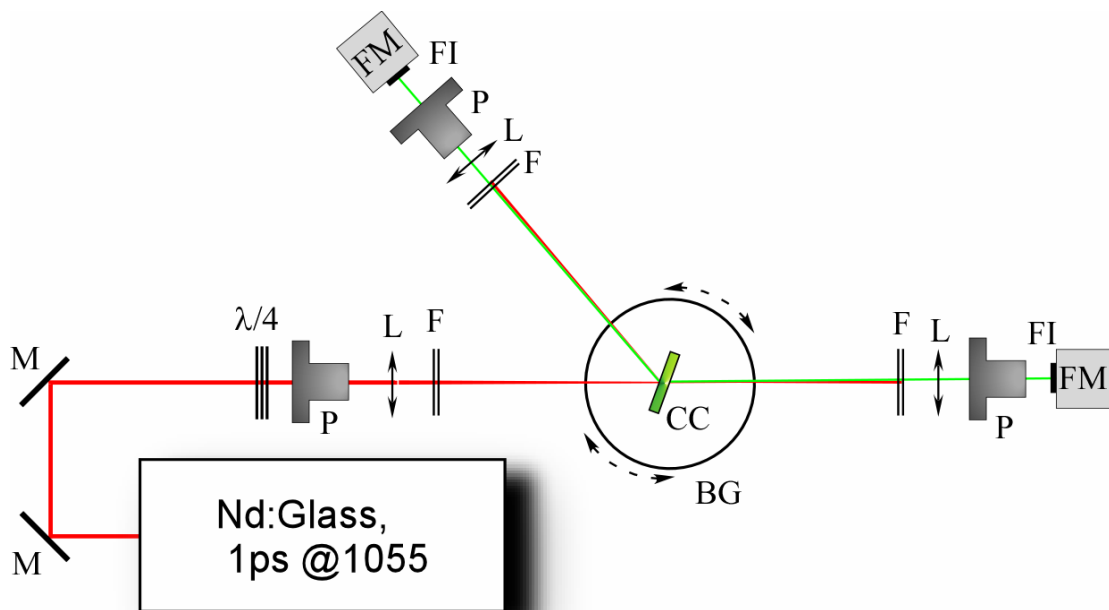
Per a dur a terme les mesures de generació de segon harmònic i determinar-ne l'eficiència del procés, diferents cristalls col·loïdals, obtinguts seguint els procediments descrits anteriorment, s'han bombejat amb polsos de llum. En uns casos, s'han utilitzat polsos de llum de 5 ns de durada i 450 mJ d'energia per pols provinents d'un làser de Nd:Yag i, per tant, amb una longitud d'ona de 1064nm. En d'altres ocasions, s'han utilitzat polsos d'un làser de Nd:Glass, 1054 nm de longitud d'ona, de 1 ps de durada i amb una energia promig de 1.5 mJ. La diferència important és que amb el segon làser tenim molta menys energia i en un temps molt més curt per pols que amb el làser de nanosegons, de manera que podem forçar més les condicions experimentals sense arribar a cremar la mostra.

Tant en un cas com en l'altre, el disseny de l'experiment és el mateix, només cal tenir en compte que la senyal de  $2\omega$  a detectar difereix una mica, ja que si bombegem les mostres amb el làser de Nd:YAG haurem de detectar a 532 nm, mentre que si ho fem amb el de Nd:Glass la senyal serà a 527 nm. Això també fa que la direcció on trobem l'ajust de fases necessari per tenir una màxima eficiència del procés no lineal, és a dir, la posició de la banda de Bragg dels cristalls, variarà alguns graus, trobant-se la banda de Bragg per 532nm a angles lleugerament menors que la banda de Bragg per 527 nm<sup>22</sup>.

A la figura Fig. 22 es pot veure un esquema del muntatge experimental utilitzat per a la determinació de l'eficiència del procés paramètric de generació de segon harmònic. En general, per fer aquestes mesures, el feix de bombeig s'utilitzarà en polarització TM, ja que el procés d'interacció no lineal és un procés de superfície i, com ja s'ha vist<sup>23</sup>, la major conversió de senyal la tenim quan el feix fonamental està polaritzat en mode TM i la senyal generada la detectem també en polarització TM. Tot i això, es col·loquen els elements necessaris per poder variar la polarització del feix de bombeig, en aquest cas una làmina  $\lambda/4$  seguida d'un polaritzador. La làmina  $\lambda/4$  passarà a polarització circular el feix de bombeig, que surt linealment polaritzat del làser, i amb el polaritzador seleccionarem la polarització amb la que volem treballar. D'aquesta

manera, tot i perdre una part de l'energia, ens assegurem un feix linealment ben polaritzat i tenim la llibertat d'escollir l'angle de polarització.

El bombeig es focalitza fins a tenir un diàmetre de 1,5 mm damunt de la mostra i es col·loca el cristall perpendicular al feix làser, damunt d'una base goniomètrica per tal de poder canviar l'angle amb el que el làser bombeja la mostra i així poder-nos situar en les condicions adequades per tenir un bon ajust de les fases entre el camp de bombeig i el camp generat. Diferents filtres d'absorció col·locats abans de la mostra, i prou lluny del punt focal, serviran per a eliminar qualsevol senyal a la freqüència doble de la del bombeig que pugui generar-se en algun dels elements òptics del muntatge experimental, o inclús en algun dels elements òptics del propi làser.



**Fig. 22** Muntatge experimental per a la mesura del segon harmònic generat per un cristall col·loïdal, en transmissió i en reflexió. M: Miralls,  $\lambda/4$ : làmina quart d'ona, P: Polaritzador, L: Lent convergent, F<sub>1</sub>: Filtre d'absorció per al visible, F<sub>2</sub>: Filtre d'absorció per a l'infraroig, FI: Filtre interferencial, FM: Fotomultiplicador, CC: Cristall col·loïdal, BG: Base giratòria.

Per a la detecció es fa servir un fotomultiplicador adequat per a detectar senyals a les freqüències corresponents al rang del visible, conjuntament amb un filtre interferencial adequat per la longitud d'ona a detectar (ja sigui 532 nm al treballar amb

el làser de Nd:YAG o els 527 quan es treballa amb els làser de picosegons de Nd:Glass) i filtres d'absorció per eliminar la part del feix de bombeig, és a dir la freqüència fonamental, transmès o reflectit per la mostra. També convé situar un polaritzador en front del sistema de detecció per tal de poder seleccionar la polarització de la senyal a detectar.

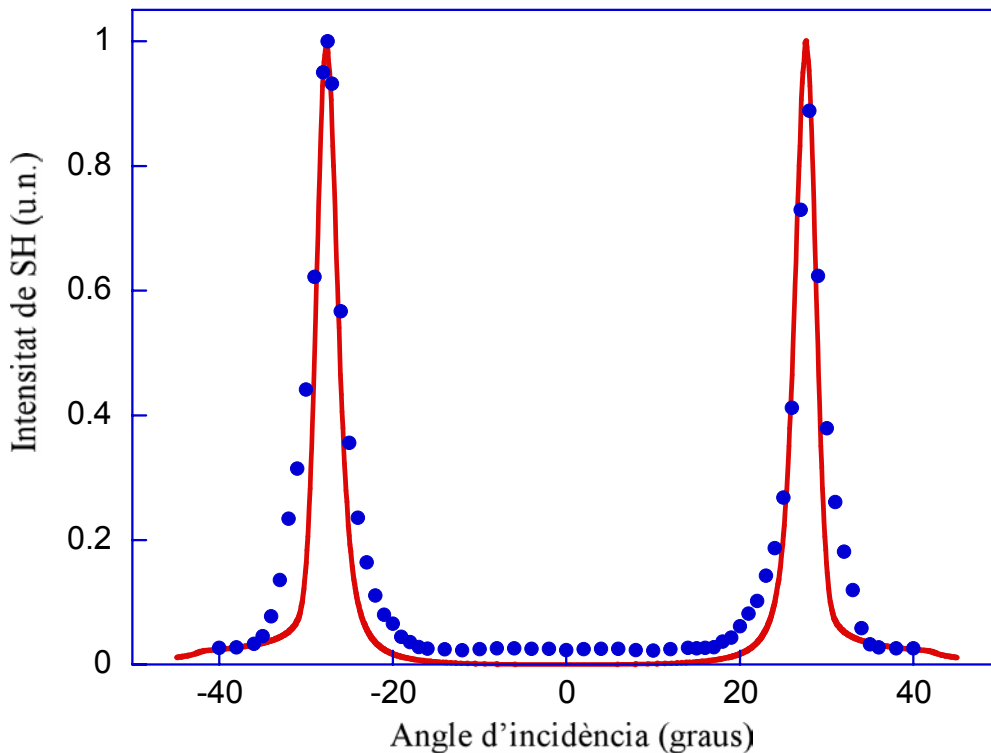
Fent ús d'aquest muntatge experimental s'han realitzat mesures de la generació de segon harmònic per tal comparar l'eficiència d'aquesta interacció no lineal en alguns cristalls col·loïdals quan diferents tipus de colorants són dipositats damunt de la superfície de nanoesferes de poliestirè. A la Taula 3 es poden veure aquestes mesures comparatives entre les diferents molècules, amb les que ha estat possible formar cristalls col·loïdals, i que millors resultats han donat. Es pot observar que el CV és la molècula que millors resultats ha donat al mesurar les eficiències en la generació de segon harmònic en diferents cristalls col·loïdals.

<i>Molècula no lineal</i>	<i>Lligam superfície - molècula</i>	<i>Eficiència SHG</i>
<b>Verd de malaquita</b>	adsorció física	$2.2 \cdot 10^{-13}$ %
<b>Cristall Violeta</b>	adsorció física	$1.2 \cdot 10^{-11}$ %
<b>Cristall Violeta</b>	enllaç covalent	$1.0 \cdot 10^{-6}$ %
<b>Taronja de Metil</b>	enllaç covalent	$2.0 \cdot 10^{-12}$ %

**Taula 3** Eficiència en la generació de segon harmònic per diferents colorants orgànics i diferents combinacions del lligam entre superfície i molècula.

A la Fig. 23 es pot observar la generació de segon harmònic mesurada en transmissió quan amb el làser de Nd:Glass es bombeja un cristall col·loïdal fet de nanoesferes de poliestirè, amb un diàmetre de 147nm, densament cobertes d'etanol CV covalentment enllaçat a la seva superfície. Per aquesta estructura en concret, la banda Bragg a 527 nm, longitud d'ona que correspon a la freqüència doble de la radiació emesa pel làser de Nd:Glass, està centrada a 36°. A la figura es pot veure clarament la presència d'un pic estret de generació de segon harmònic situat al costat alt de la banda de Bragg de primer ordre corresponent a 527 nm. Per simetria, apareix un segon pic que correspon a la banda centrada a -36° de la incidència normal. En aquesta direcció,

l'estructura periòdica indueix una reducció en l'índex efectiu que és suficientment acusada com per poder-lo igualar a l'índex corresponent a la freqüència fonamental de 1054 nm i obtenir així l'ajust de fases necessari per a poder donar lloc al procés de generació de segon harmònic. La freqüència de la llum a aquesta longitud d'ona, la de bombeig, està massa allunyada de la reflexió de Bragg de primer ordre, i consegüentment el seu índex efectiu no se'n veu alterat.



**Fig. 23** Generació de Segon Harmònic en funció de l'angle d'incidència del camp de bombeig. Els punts blaus són les mesures experimentals, mentre que la línia vermella correspon a l'ajust teòric fet amb el model descrit en la secció 2.4 del present capítol.

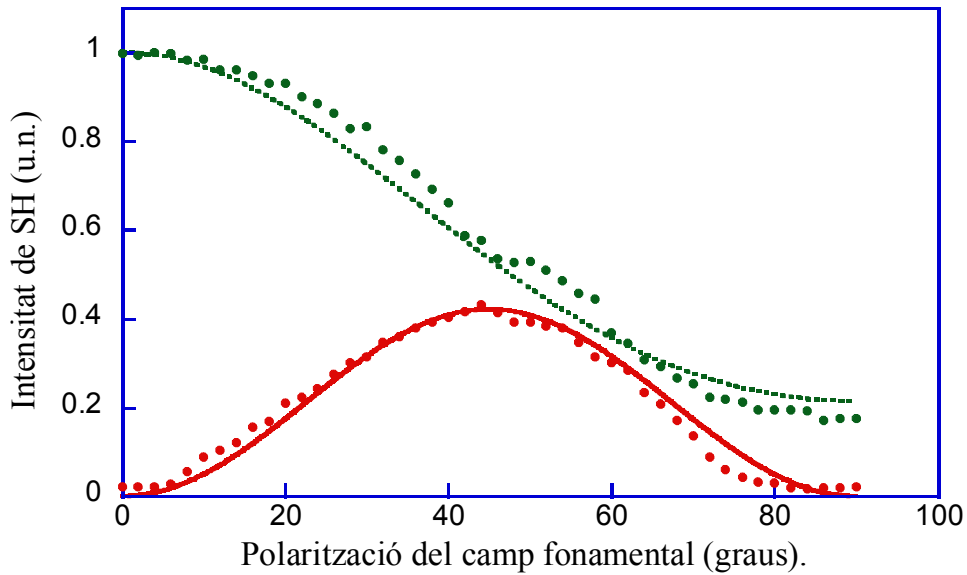
El fet que el senyal mesurat de segon harmònic doni com a resultat un pic de generació molt estret és indicatiu de dues coses. En primer lloc, que el procés no lineal que estem veient és clarament direccional, és a dir, que realment hi ha una direcció privilegiada per la qual aquest procés és molt més eficient. Aquesta dependència fa que estiguem veient clarament l'efecte de la necessitat de l'ajust de les fases per a que la interacció paramètrica no lineal tingui lloc en el si del cristall fotònic. I, per tant, el que



estem observant no és en cap cas la generació que podria provenir d'un efecte superficial dels primers plans del cristall, si no que l'estructura periòdica del material juga un paper fonamental en la interacció. L'altre informació que ens dona és que el cristall fotònic que hem crescut és de molt bona qualitat. Si l'estructura presentés masses defectes o variacions importants en els diferents paràmetres físics del cristall, com ara dislocacions, absència de nanoesferes en la seva posició, polidispersitat en la mida de les nanoesferes, presència de més d'un domini cristal·logràfic, o d'altres, tot i que podria arribar a ser possible veure una mica de generació de segon harmònic, mai obtindríem aquest efecte tant direccional, amb unes ressonàncies tant marcades.

Amb aquest tipus de mesures, de la intensitat de segon harmònic en funció de l'angle d'incidència respecte al cristall, en principi no és possible distingir entre un procés no lineal originat al llarg del volum del propi material, ja siguin les esferes de poliestirè o l'aigua, respecte a un procés que tingui el seu origen únicament en la interacció no lineal produïda a les múltiples interfícies que hi ha entre l'aigua i les esferes presents en el cristall col·loïdal. Com que el material no lineal està situat única i exclusivament a la superfície de les nanoesferes, i donat que, tal i com s'ha explicat, la mida d'aquestes fa que es pugui produir un trencament de la simetria d'inversió a la seva superfície, la llum de segon harmònic mesurada ha de venir d'un procés de generació en superfície.

Per això, s'han realitzat mesures addicionals on, amb el cristall orientat de tal manera que estiguem en condicions de màxima generació, s'ha estudiat l'efecte del grau de polarització del feix de bombeig sobre la polarització 's' o 'p', del camp de segon harmònic generat. Com es pot observar a la Fig. 24, la dependència que s'observa entre la intensitat de segon harmònic generada i la polarització dels camps, tant de bombeig com generat, és la característica d'un procés de superfície<sup>24</sup>.



**Fig. 24.** Intensitat de la generació de segon harmònic, cercles verd (punts vermells) per al mode TM (TE), en funció del grau de polarització del camp fonamental. Les línies, verda discontinua i la vermella contínua, corresponen a l'ajust teòric fet amb el model descrit a la secció 2.4 del present capítol.

Per fer els ajustos de les simulacions teòriques que es veuen als gràfics de la Fig. 23 i de la Fig. 24, s'ha utilitzat el model descrit en l'apartat 2.4 del present capítol. Com es pot observar a les dues figures, les corbes simulades reproduïxen amb molta exactitud el resultat de les mesures experimentals. Aquests ajustos s'han aconseguit variant de manera independent tres paràmetres del model que inicialment són desconeguts. En primer lloc la distància entre els plans del cristall, modificant aquest paràmetre bàsicament el que canvia és la posició de la banda de Bragg, i per tant les condicions amb les que es du a terme l'ajust de les fases. En aquest cas la distància entre els plans de l'estructura que dona lloc a l'aparició dels pics en aquestes posicions és de 220 nm. En segon lloc s'han d'ajustar els valors de les components no nul·les del tensor no lineal corresponent a l'etanol CV. Aquest valors no es coneixen amb antelació ja que el depenen en gran mesura de com es col·loca la molècula damunt de la superfície de les nanoesferes. Seleccionant-los acuradament es pot ajustar amb molta exactitud la resposta de la generació de segon harmònic en funció de la polarització dels camps, ja que la forma que prenen les corbes típiques de la generació de segon harmònic en monocapa depèn bàsicament de les proporcions entre els valors dels diferents elements que formen el tensor no lineal de la molècula.

Els valors corresponents a les components no nul·les del tensor de susceptibilitat no lineal per a l'etanol CV enllaçat a la superfície de les esferes de poliestirè han resultat ser,

$$\chi_{\text{etanol CV}}^{(2)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{\phi'\phi'r'} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{\theta'\theta'r'} & 0 & 0 \\ \chi_{r'\phi'\phi'} & \chi_{r'\theta'\theta'} & \chi_{r'r'r'} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\chi_{r'r'r'} = 50 \cdot 10^{-12} \text{ V/m}$$

$$\chi_{r'\phi'\phi'} = \chi_{r'\theta'\theta'} = 14 \cdot \chi_{r'r'r'}$$

$$\chi_{\theta'\theta'r'} = \chi_{\phi'\phi'r'} = -22 \cdot \chi_{r'r'r'}$$

El tercer paràmetre a ajustar és una absorció efectiva per a l'estructura, que te en compte no només l'absorció pròpiament dita produïda bàsicament per la molècula d'etanol CV si no també aquelles pèrdues degudes a la difracció provocada per la pròpia estructura del cristall fotònic.

Donat que el model desenvolupat en la secció 2.4 d'aquets capítol no conté cap contribució a la generació de segon harmònic que no sigui aquella provinent de la interacció dels camps a la superfície de les nanoesferes, queda totalment descartada qualsevol altre tipus de contribució significativa a aquest procés no lineal. I, per tant, es pot concloure que la única contribució a la generació de segon harmònic prové del gran número d'interfícies presents dins de l'estructura del cristall fotònic. A més a més, s'ha pogut comprovar que amb el model desenvolupat es poden reproduir, amb molta exactitud els resultats que s'obtenen experimentalment al realitzar aquest tipus de mesures, i en pot ajudar a entendre millor com es comporten aquestes molècules no lineals quan estan enllaçades a la superfície de les nanoesferes.

#### 4.1. Eficiència en la generació de segon harmònic en cristalls col·loïdals.

Els canvis introduïts en la manera de preparar el cristall fotònic, bàsicament la possibilitat d'incorporar una quantitat molt més elevada de material no lineal a la superfície de les nanoesferes sense que se'n vegi perjudicada la estabilitat del col·loide, i conseqüentment la potencialitat de formar un bon cristall, fan que la no linealitat del cristall fotònic sigui extraordinàriament més elevada de la que s'havia aconseguit mentre els cristalls col·loïdals no lineals es preparaven mitjançant l'adsorció física del cromòfor no lineal.

Com és ben sabut, l'eficiència en la conversió d'energia del camp fonamental al de segon harmònic és proporcional al quadrat de la llargada del cristall utilitzat. Tanmateix, en un cristall com els utilitzats en aquesta tesi, l'eficiència vindrà limitada per altres característiques, com ara les pèrdues per la dispersió provocada per possibles defectes en l'estructura del cristall, o la dispersió en la mida de les nanoesferes de poliestirè. Un altre efecte a tenir en compte, i segurament el més important, són les pèrdues produïdes per l'absorció, ja que el Cristall Violeta té una secció eficaç d'absorció gens negligible a les longituds d'ona generades.

Les mesures fetes segons els muntatges experimentals explicats en la secció anterior, permeten determinar l'eficiència de la conversió. És factible fer una estimació acurada de l'energia de segon harmònic si considerem les característiques del fotomultiplicador i dels diferents filtres que s'utilitzen durant l'experiment. Definim l'eficiència del procés segons;

$$\eta = \frac{E_{pols\ 2\omega}}{E_{pols\ \omega}} \cdot 100$$

On  $E_{pols\ 2\omega}$  i  $E_{pols\ \omega}$  són respectivament les energies del pols generat de segon harmònic i la del pols de fonamental. Per poder-les determinar, a més a més de les característiques dels elements utilitzats per la detecció, caldrà tenir en compte tots

aquells elements que atenuen l'energia d'aquests camps. En el cas del pols corresponent al camp de fonamental, al ser suficientment intens, les mesures de l'energia per pols es poden prendre directament just abans de la mostra, i només caldrà tenir en compte un factor d'atenuació degut a les reflexions produïdes en el vidre de la cubeta que conté el cristall. Per al cas de l'energia corresponent al pols generat de segon harmònic es procedeix de la següent manera;

$$E_{pols\ 2\omega} = P_{2\omega} \cdot \tau$$

On  $P_{2\omega}$  és la potència de la senyal de segon harmònic i  $\tau$  és la durada del pols que mesurem en el nostre aparell de mesura, ja que la intensitat del senyal que ens dona el fotomultiplicador la llegim temporalment integrada a l'oscil·loscopi. A l'oscil·loscopi el que llegim és el voltatge produït pel corrent generat al fotomultiplicador. La potència d'aquest senyal la determinarem coneixent les característiques del fotomultiplicador;

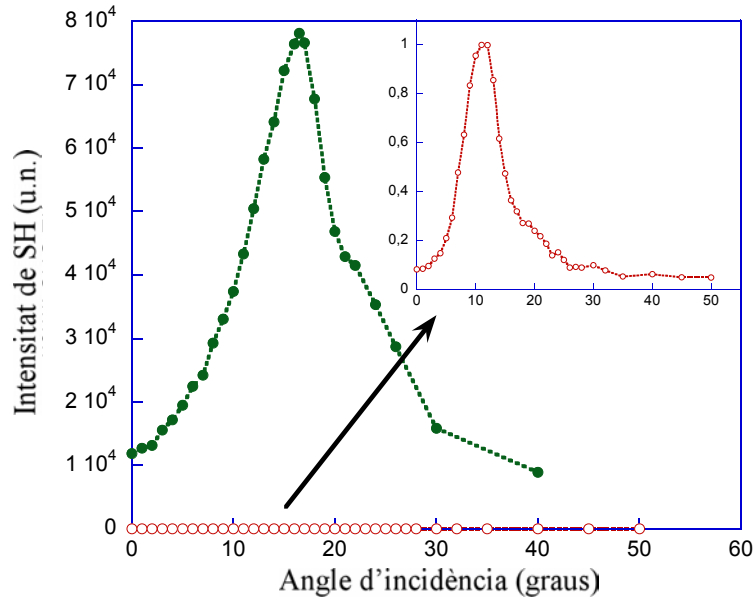
$$P_{2\omega} = \frac{S_{Max}}{\beta_{2\omega}} \cdot \frac{1}{PM}$$

$S_{Max}$  : És el valor de la màxima tensió generada pel fotomultiplicador.

$\beta_{2\omega}$  : Atenuació total de la senyal de segon harmònic (filtres interferencials i d'absorció, així com les reflexions produïdes a les cares de la cubeta que conté el cristall).

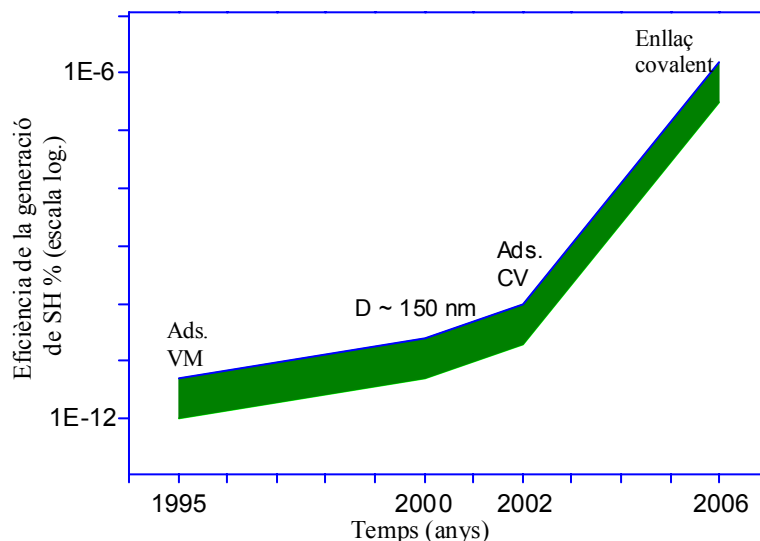
$PM$  : Conversió a Watts i factor d'amplificació del fotomultiplicador.

Les mesures en l'eficiència del procés de conversió de l'energia del camp fonamental al camp de segon harmònic han determinat que aquesta és de  $10^{-6}$  %. Aquesta eficiència representa una millora de  $10^5$  vegades els valors obtinguts anteriorment en cristalls preparats mitjançant l'adsorció física del mateix colorant<sup>25</sup>. A la Fig. 25 es pot veure la comparació de l'eficiència en el procés no lineal obtinguda per dues mostres diferents, una on el cromòfor no lineal s'ha adsorbit físicament a la superfície de les nanoesferes, i l'altre on aquest s'ha enllaçat químicament.



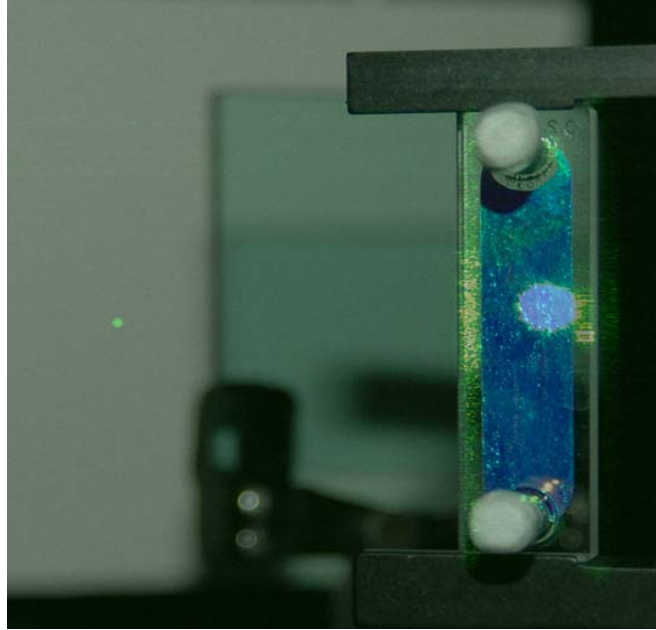
**Fig. 25** Comparació de l'eficiència de la generació de segon harmònic entre un cristall preparat per adsorció física i un amb enllaç químic.

Com es pot veure a la Fig. 26 els canvis fets tant en la manera de fer créixer les mostres, com en el colorant que s'utilitza com a material no lineal i, sobretot, en el mètode utilitzat per dipositar aquest material no lineal d'una forma eficient damunt de la superfície de les nanoesferes, són els responsables d'una molt destacable millora en la eficiència de la generació de segon harmònic en estructures centrosimètriques. Els valors en l'eficiència del procés són fins a  $10^6$  vegades majors que els obtinguts anteriorment en cristalls en que la molècula orgànica utilitzada era el Verd de Malaquita<sup>26</sup>. A més a més, és important remarcar que les mesures d'eficiència fetes en aquests cristalls on el cromòfor no lineal s'ha enllaçat químicament, s'han repetit fins a 15 mesos mes tard de la fabricació de les mostres sense que s'hagin pogut observar canvis en la mesura.



**Fig. 26** Evolució de l'eficiència en la generació de segon harmònic en estructures centrosimètriques.

Els avantatges d'enllaçar químicament la molècula no lineal a la superfície de les nanoesferes de poliestirè són evidents. D'una banda, s'aconsegueix un alt grau de cobertura de les superfícies de les nanoesferes, passant de cobrir el 2% de la superfície, quan el mètode utilitzat és l'adsorció física, a més d'un 70% d'aquesta<sup>27</sup> quan s'utilitza l'enllaç covalent. A més a més, els sistemes que en resulten són molt més robustos i estables, i tenen la capacitat de generar segon harmònic amb una eficiència uns quants ordres de magnitud superior. De fet, la llum generada en el cas d'un cristall col·loïdal format per esferes de poliestirè, a la superfície de les quals s'hi han enllaçat covalentment molècules d'etanol CV, és clarament visible a ull nu<sup>28</sup>. Al bombejar un d'aquests cristalls fotònics amb llum infraroja, es pot observar la difusió del feix de llum generat damunt d'una pantalla blanca quan la llum ambiental és pràcticament nul·la, tal i com es pot veure a la Fig. 27.



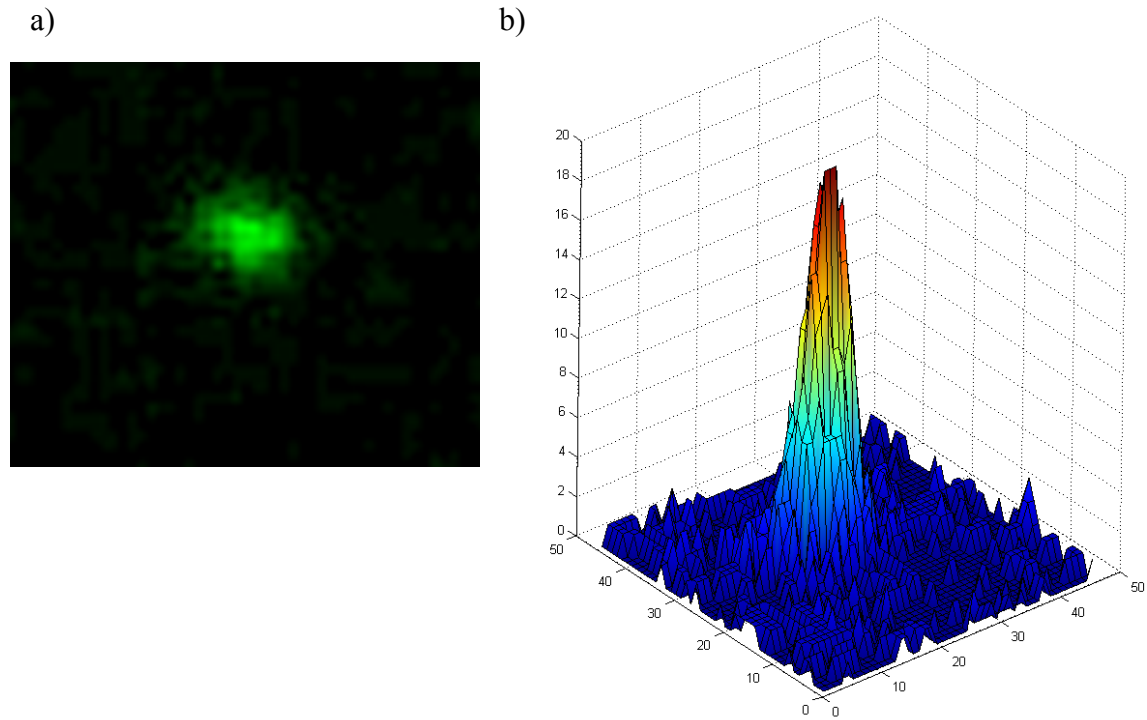
**Fig. 27** Fotografia de la llum verda generada difosa en una pantalla blanca La Fotografia s'ha fet amb una càmera digital Nikon D70, amb les llums de l'habitació apagades i una exposició de 25 segons.

La fotografia de la figura anterior és un muntatge de dues fotografies diferents. D'una banda, amb les llums apagades i un temps d'exposició de 25 segons, s'ha pres la imatge del feix de llum generat per reflexió quan aquest és dispersat en una pantalla blanca. Aquesta imatge s'ha superposat amb una fotografia d'una part del muntatge experimental feta amb les llums del laboratori enceses. A la part esquerra de la imatge es pot observar el feix de llum difós, en aquest cas de color verd, corresponent a una longitud d'ona de 527 nm, ja que la imatge s'ha pres quan la mostra estava sent bombejada pel làser de Nd:Glass a 1054 nm. La polarització del camp incident és en mode TM per tal d'obtenir la màxima conversió possible. A la fotografia, a part del cristall amb el que es va dur a terme l'experiment, en un segon pla, també s'hi pot observar un filtre d'absorció amb el qual s'ha bloquejat el feix de freqüència fonamental per tal de que aquest no incideixi damunt de la pantalla produint una possible senyal de segon harmònic que no seria la generada pel cristall. En aquest muntatge experimental, el feix de bombeig ve per la dreta de la imatge, mentre que el feix de segon harmònic, generat en reflexió, ve de la cara del cristall que no es pot veure a la fotografia.

Val la pena mencionar que, malgrat que el cristall fotònic pot tenir algunes imperfeccions i defectes, es pot veure com la llum generada és clarament un feix ben



col·limat. Com es pot veure a la Fig. 28 el perfil del feix generat, extret de la informació obtinguda de la fotografia de la difusió d'aquest en la pantalla és aproximadament gaussià.



**Fig. 28** Detall de la llum de segon harmònic generada pel cristall de la fig. 25. a) fotografia ampliada del feix generat difós en una pantalla blanca. b) Perfil d'intensitat del feix del mateix feix.

## 5. Referències.

- <sup>1</sup> R. W. Boyd, “*Nonlinear Optics*”, Academic Press (1992).
- <sup>2</sup> Y. R. Shen, “*The Principles of Nonlinear Optics*”, John Wiley and Sons, New York, (1984).
- <sup>3</sup> J. Martorell, R. Corbalan, R. Vilaseca and J.Trull, “*Photonic Band Gap Materials*”, pp. 529-534. C.M. Soukoulis, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, (1996).
- <sup>4</sup> J. Martorell, R. Vilaseca, and R. Corbalán, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 702 (1997).
- <sup>5</sup> N. Bloembergen and A.J. Sievers, *Appl. Phys. Lett.* **17**, 483 (1970).
- <sup>6</sup> A. Yariv. “*Quantum Electronics*”, Wiley, New York (1989).
- <sup>7</sup> J. Martorell, *J. Opt. Soc. Am. B*, **19**, 9 (2002).
- <sup>8</sup> J. Martorell, R. Vilaseca and R. Corbalan, *Phys. Rev. A*, **55**, 4520 (1997).
- <sup>9</sup> N. yang, W. E. Angerer and A. G. Yodh, *Phys. Rev. Lett*, **87**, 103902 (2001).
- <sup>10</sup> N. Bloembergen and A. J. Sievers, *Appl. Phys. Lett.*, **17**, 483 (1970).
- <sup>11</sup> A. Yariv and P. Yeh, *Opt. Soc. Am.*, **67**, 438 (1977).
- <sup>12</sup> J.P.Dowling, M. Scalora, M.J. Bloemer and C.M. Bowden, *Appl. Phys.* **75**, 1896 (1994).
- <sup>13</sup> Veure capítol I, secció 2 “L’òptica no lineal de segon ordre”.
- <sup>14</sup> S. R. Marder, J. W. Perry and C. P. Yakymyshyn, *Chem. Mater.*, **6**, 1137 (1994).
- <sup>15</sup> Patents de BASF DE27032 i DE27789 (1984).
- <sup>16</sup> Yoshihiro Maruyama, Mitsuru Ishikawa, and Hiroshi Satozono, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6257 (1996).
- <sup>17</sup> Unitat de càrrega electroestàtica,  $1 \text{ esu} = 3,34 \cdot 10^{-10} \text{ C}$ .
- <sup>18</sup> Veure Apèndix I.
- <sup>19</sup> R. D. Pradhan, J. A. Bloodgood and G. H. Watson, *Phys. Rev. B*, **55**, 9503 (1997).
- <sup>20</sup> A l’apèndix II es troben els detalls de com preparar un cristall fotònic col·loïdal de nanoesferes de poliestirè.
- <sup>21</sup> Muriel Botey, Marc Maymó and Jordi Martorell, *Appl. Phys. B*, **81**, 277 (2005).
- <sup>22</sup> Veure capítol I apartat 1.3 “Difracció de Bragg. Interval de banda fotònic”.
- <sup>23</sup> Veure capítol II apartat 2.3 “Interacció no lineal a la superfície d’una esfera”.
- <sup>24</sup> G. Marowsky, A. Gierulski, and R. Steinhoff, D. Dorsch, R. Eidenschnik and B. Rieger, *J. Opt. Soc. Am. B* **4**, 956 (1987).
- <sup>25</sup> A.Molinos-Gòmez, M. Maymo, X. Vidal, J. Martorell, D. Velasco and F. López-Calahorra, accepted to appear in *Adv.Mat.*

---

<sup>26</sup> J. Trull, “Second Harmonic Generation in Photonic Crystals”, Tesi doctoral presentada a la Universitat Politècnica de Catalunya (1999).

<sup>27</sup> Taula 2 del present capítol.

<sup>28</sup> Marc Maymó, Jordi Martorell, Alberto Molinos-Gómez and Francisco López Calahorra, *Optics Express*, **14**, 2864 (2006).

## CAPÍTOL III

# ALTRES PROCESSOS PARAMÈTRICS NO LINEALS EN CRISTALLS FOTÒNICS

### 1. Introducció

Fins ara s'han explicat les possibilitats que ens donen els cristalls col·loïdals no lineals quan volem utilitzar-los per a dur a terme una interacció no lineal com la generació de segon harmònic. S'ha pogut veure com l'eficiència d'aquest procés pot arribar a ser relativament gran, fet que permet pensar en l'opció de dur a terme altres tipus d'interaccions paramètriques que requereixen de materials amb una elevada no linealitat. Dues ones electromagnètiques de diferents freqüències, i que es propaguen en un medi no lineal, poden donar lloc a la generació de nous camps electromagnètics amb freqüències que correspondran a la suma i/o a la diferència de les freqüències incidents. Aquests dos processos es coneixen com a suma o diferència de freqüències, segons sigui el cas, i van representar l'inici del que és l'òptica no lineal. Tots dos són processos de gran importància tecnològica, ja que, juntament amb l'aparició dels làsers sintonitzables, han permès l'extensió del rang de disponibilitat de camps òptics tant cap a les longituds d'ona curtes, com cap a les corresponents a l'infraroig.

La interacció entre les tres ones es posa de manifest al haver-hi un flux d'energia de les dues ones de baixa freqüència cap a l'ona de freqüència elevada, en el cas d'un procés de suma de freqüències; o bé del camp de freqüència alta cap als camps de freqüències més baixes, en el cas de que sigui un procés de diferència de freqüències. Si considerem dos camps electromagnètics de dues freqüències diferents  $\omega_1$  i  $\omega_2$  que interaccionen amb un medi caracteritzat per una susceptibilitat no lineal  $\chi^{(2)}$  tenim que;

$$\mathbf{E}(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c. \quad (3.1)$$

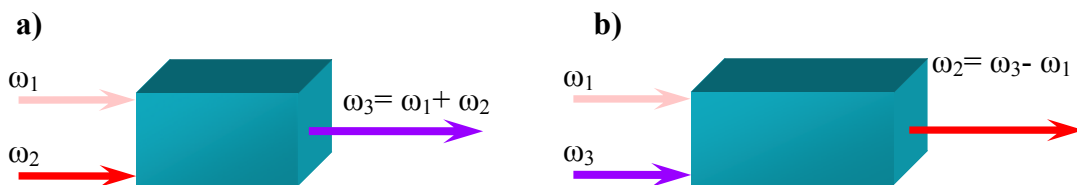
aleshores, la contribució de segon ordre a la polarització no lineal la podem expressar segons;

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(2)}(t) = \chi^{(2)} \mathbf{E}(t)^2 = \chi^{(2)} \left[ E_1^2 e^{-2i\omega_1 t} + E_2^2 e^{-2i\omega_2 t} + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + c.c \right] \\ + 2\chi^{(2)} \left[ E_1 E_1^* + E_2 E_2^* \right] \end{aligned} \quad (3.2)$$

si mirem per separat les amplituds de cada una de les diferents components freqüencials de la polarització no lineal, veurem que cadascuna d'elles correspon a un procés paramètric diferent,

$$\begin{aligned} P(2\omega_1) &= \chi^{(2)} E_1^2 \\ P(2\omega_2) &= \chi^{(2)} E_2^2 \\ P(\omega_1 + \omega_2) &= 2\chi^{(2)} E_1 E_2 \\ P(\omega_1 - \omega_2) &= 2\chi^{(2)} E_1 E_2^* \\ P(0) &= 2\chi^{(2)} (E_1 E_1^* + E_2 E_2^*) \end{aligned} \quad (3.3)$$

Cada una d'aquestes cinc expressions representen diferents casos de la interacció no lineal de segon ordre. Les dues primeres fan referència a la interacció ja estudiada de la generació del segon harmònic per cada un dels camps incidents al medi. La segona i la tercera equació representen els processos de la suma i la diferència de freqüències, que es poden veure esquemàticament representats en la Fig. 1, mentre que el darrer terme fa referència al que es coneix com a rectificació òptica.



**Fig. 1** Esquema de la interacció de, a) suma de freqüències b) diferència de freqüències

Com s'ha explicat anteriorment<sup>1</sup>, per a que una interacció no lineal sigui eficient, és necessari que s'assoleixi la condició de l'ajust de les fases. Aquesta condició normalment no pot ser satisfeta per més d'una component freqüencial de la polarització i, per tant, el més habitual és que, quan dos camps electromagnètics interaccionen amb un medi no lineal, només una d'aquestes interaccions sigui suficientment eficient com

per a generar un camp a la freqüència corresponent. Les característiques físiques del cristall, així com les condicions de polarització dels camps incidents i la geometria d'aquesta interacció, són els factors que discriminen per quina de les interaccions es produeix l'ajust de les fases.

## 2. Interacció paramètrica contrapropagant

### 2.1. Introducció

És possible considerar una interacció paramètrica en la que els camps que interaccionen en el si del material no lineal es propaguen en direccions oposades. En aquest cas tenim el que s'anomena interacció paramètrica contrapropagant, i que es pot veure esquemàticament representada a la Fig. 2. El més interessant d'una configuració d'aquest estil és el fet que, en les condicions adequades, es podria arribar a produir la oscil·lació sense la necessitat de miralls formant una cavitat externa. Aquesta possibilitat ja va ser esmentada per S.E. Harris l'any 1966<sup>2</sup>.

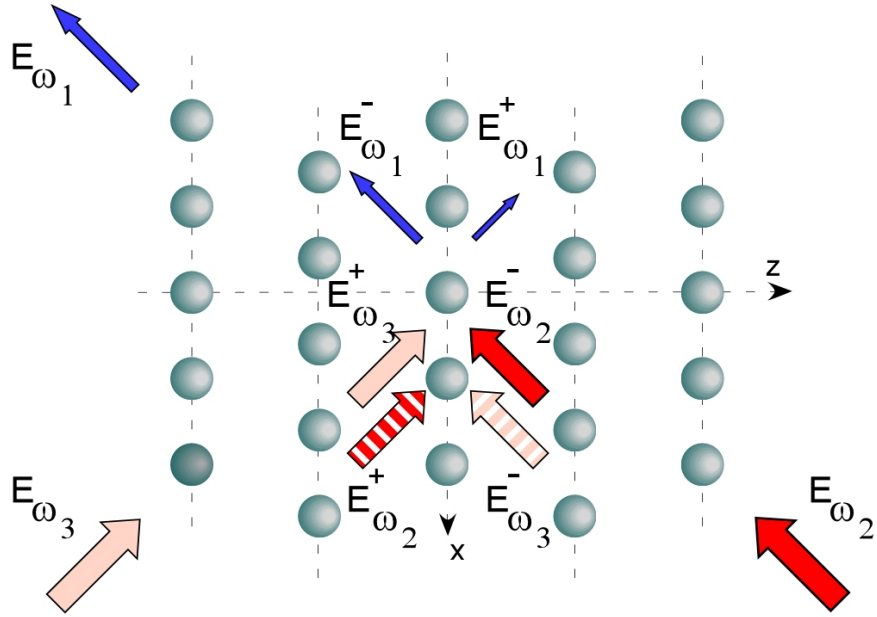


Fig. 2 Representació esquemàtica de la interacció contrapropagant.

En els materials no lineals convencionals, és a dir, en cristalls que podríem anomenar convencionals, les possibilitats de poder dur a terme de manera eficient una interacció contrapropagant com aquesta són poques, ja que aquest tipus d'interacció acostuma a estar molt lluny de les condicions adequades per assolir un bon ajust de les fases. La conseqüència d'això és que la transferència d'energia entre els tres camps involucrats en el procés no és eficient. De fet, el procés de l'oscil·lació paramètrica

sense fer ús d'una cavitat externa, que requereix d'un material no lineal amb la capacitat de poder compensar el gran desajust de fases que hi ha en un procés d'aquestes característiques, no s'ha pogut observar experimentalment, en el cas de freqüències òptiques, fins fa molt poc. Utilitzant una estructura de KTP on, periòdicament, s'ha invertit la polarització de dominis de 800 nm, ha estat possible la observació experimental d'un procés d'oscil·lació òptica paramètrica sense fer ús d'una cavitat exterior<sup>3</sup>. Tant mateix, aquesta interacció contrapropagant també es podria dur a terme en un cristall col·loïdal no lineal, on en certes condicions es pot assolir perfectament l'ajust de fases necessari per a que la interacció pugui arribar a ser tant eficient com ha demostrat ser-ho en el cas copropagant de la generació de segon harmònic.

Considerem un cristall fotònic tridimensional com els vistos fins ara, és a dir fet de nanoesferes de poliestirè suspeses en aigua, de diàmetre  $D$  i amb una monocapa de material no lineal, distribuïda a la superfície d'aquestes esferes, d'un gruix  $\delta$ . Imaginem que en un cristall col·loïdal hi incideixen dos camps electromagnètics, l'un des de la dreta a freqüència  $\omega_2$ , i l'altre des de l'esquerra a freqüència  $\omega_3$ , com es representa esquemàticament a la Fig. 3. Com a conseqüència de la interacció contrapropagant entre els dos camps incidents, es generarà un tercer camp amb una freqüència corresponent o bé a la suma, o bé a la diferència de les freqüències de bombeig, segons el cas que estiguem considerant. Degut a les múltiples reflexions que es produeixen en cada un dels plans del cristall, també apareix un camp a freqüència  $\omega_2$  però venint des de l'esquerra, i el mateix passa amb el camp a freqüència  $\omega_3$  en aquest cas venint des de la dreta.



**Fig. 3** Representació esquemàtica dels camps contrapropagants. Les fletxes grans  $E_{\omega_2}$  i  $E_{\omega_3}$  són els camps incidents, mentre que  $E_{\omega_1}$  és el camp generat. A l'interior de l'estructura es poden veure els mateixos camps. Les fletxes sòlides indiquen la propagació d'aquests en la mateixa direcció en que entren al material, mentre que les fletxes ratllades indiquen els que apareixen degut a les múltiples reflexions produïdes a l'interior de l'estructura.

Podem escriure l'equació per a l'amplitud del camp elèctric freqüència  $\omega_1$  com;

$$\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}_{\omega_1}) - \nabla^2 \mathbf{E}_{\omega_1} = \frac{\omega_1}{c^2} \left( \frac{\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r})}{\varepsilon_0} \mathbf{E}_{\omega_1} + \mathbf{P}_{\omega_1}^{nl} \right) \quad (3.4)$$

on el tensor  $\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r})$  conté la informació sobre la periodicitat del medi. Si considerem la suma de freqüències contrapropagant, el terme de polarització no lineal el podem separar en sis components diferents,

$$\begin{aligned} P_{\omega_1}^{nl\pm}(\mathbf{r}) &= \varepsilon_0 \chi^{(2)}(\mathbf{r}) : E_{\omega_3}^+(\mathbf{r}) E_{\omega_2}^-(\mathbf{r}) \quad (a) \\ P_{\omega_1}^{nl\pm}(\mathbf{r}) &= \varepsilon_0 \chi^{(2)}(\mathbf{r}) : E_{\omega_3}^-(\mathbf{r}) E_{\omega_2}^+(\mathbf{r}) \quad (b) \\ P_{\omega_1}^{nl-}(\mathbf{r}) &= \varepsilon_0 \chi^{(2)}(\mathbf{r}) : E_{\omega_3}^+(\mathbf{r}) E_{\omega_2}^+(\mathbf{r}) \quad (c) \\ P_{\omega_1}^{nl+}(\mathbf{r}) &= \varepsilon_0 \chi^{(2)}(\mathbf{r}) : E_{\omega_3}^-(\mathbf{r}) E_{\omega_2}^-(\mathbf{r}) \quad (d) \end{aligned} \quad (3.5)$$

$\chi^{(2)}(\mathbf{r})$  és la susceptibilitat no lineal de segon ordre, que també conté la informació de la periodicitat del medi. Els signes '+' i '-' de les amplituds indiquen la direcció de propagació, positiva o negativa, respecte a l'eix z, mentre que els mateixos



signes però en la polarització indiquen al contribució al camp  $E_{\omega_1}$  en direcció positiva o negativa respecte de l'eix  $z$ . Aquests sis termes fan referència a totes les possibles interaccions que es donen dins de l'estructura. La primera de les equacions té en compte la interacció purament contrapropagant, és a dir, aquella que es dona entre els dos camps que incideixen al cristall des de l'exterior de l'estructura, mentre que a la resta de termes hi intervenen camps que apareixen degut a les reflexions internes.

Si en lloc de considerar la interacció que produeix un camp a la freqüència suma, es vol tenir en compte la interacció que com a resultat dona el camp a la freqüència diferència, les expressions són les mateixes però amb el complex conjugat del camp  $E_{\omega_2}$

$$\begin{aligned}
 P_{\omega_1}^{nl\pm}(\mathbf{r}) &= \varepsilon_o \chi^{(2)}(\mathbf{r}) : E_{\omega_3}^+(\mathbf{r}) E_{\omega_2}^{-*}(\mathbf{r}) \quad (a) \\
 P_{\omega_1}^{nl\pm}(\mathbf{r}) &= \varepsilon_o \chi^{(2)}(\mathbf{r}) : E_{\omega_3}^-(\mathbf{r}) E_{\omega_2}^{+*}(\mathbf{r}) \quad (b) \\
 P_{\omega_1}^{nl-}(\mathbf{r}) &= \varepsilon_o \chi^{(2)}(\mathbf{r}) : E_{\omega_3}^+(\mathbf{r}) E_{\omega_2}^{+*}(\mathbf{r}) \quad (c) \\
 P_{\omega_1}^{nl+}(\mathbf{r}) &= \varepsilon_o \chi^{(2)}(\mathbf{r}) : E_{\omega_3}^-(\mathbf{r}) E_{\omega_2}^{-*}(\mathbf{r}) \quad (d)
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

L'equació es pot resoldre seguint el mateix mètode que per al cas de la generació de segon harmònic<sup>4</sup>, però afegint-hi les particularitats ja explicades en la secció 2.4 del capítol II per tal de tenir en compte la geometria esfèrica de la distribució de la monocapa de material no lineal. D'aquesta manera, podem determinar una expressió analítica per a l'amplitud del camp, tant en direcció '+' com en direcció '-', que per al cas de la interacció suma serà,

$$\begin{aligned}
 E_{\omega_1\perp}^{\pm}(z, k_x) &= e^{\pm i k_{1z} z} \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left( \frac{\omega_1}{c} \right)^2 \frac{\delta D}{k_{1z} k_{1s\pm} a^2} \chi_{r'r'r'}^{(2)} E_{\omega_3}^+ E_{\omega_2}^- \\
 &\quad \left[ \sin \theta \cos^2 \theta F_1^{SH} \left( k_{1s\pm} \frac{D}{2} \right) + 2 \sin^3 \theta F_2^{SH} \left( k_{1s\pm} \frac{D}{2} \right) \right]
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

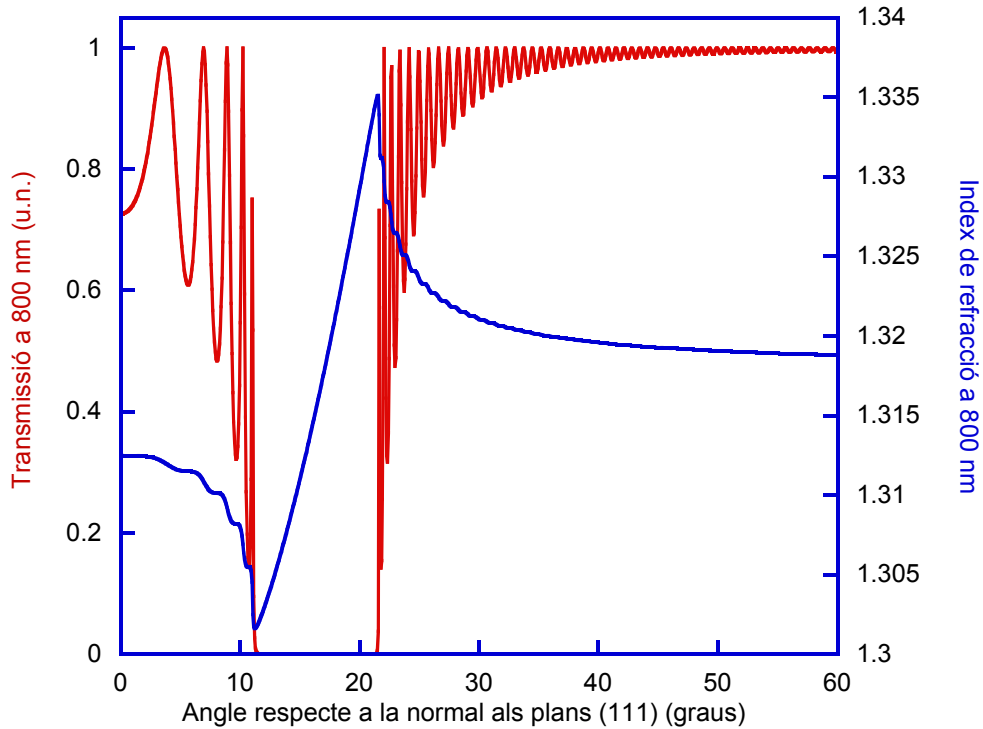
on  $k_{1s\pm} = \pm k_{1z} + k_{3z} + k_{2z}$ ,  $\theta$  és l'angle respecte a l'eix  $z$ , i  $\chi_{r'r'r'}^{(2)}$  és l'element del tensor de susceptibilitat no lineal en direcció radial. El camp  $E_{\omega_1}$  expressat en l'equació (3.7) és només la part que fa referència a la component radial del tensor de susceptibilitats no lineal. Per tenir el camp complet s'han d'afegir els termes corresponents a la resta d'elements del tensor no lineal, amb els seus factors de forma corresponents tal i com s'ha explicat en el punt 2.4 del capítol II. De la mateixa manera,

es pot arribar a expressions similars per a les equacions que conformen la resta de termes de l'equació (3.5). Per tal de determinar el camp total generat n'hi haurà prou amb aplicar el formalisme de la transferència de matrius fent ús d'aquestes sis equacions juntes, tenint en compte que, per cada pla de l'estructura que es va afegint, s'haurà d'anar afegint la fase acumulada, que no apareix explícitament a l'equació (3.7).

## 2.2. Suma de freqüències contrapropagant en un cristall fotònic col·loïdal

Considerem un cristall fotònic col·loïdal fet de nanoesferes de poliestirè de 150 nm de diàmetre suspeses en aigua, on volem estudiar-hi una interacció contrapropagant per la suma de dos camps amb freqüències de 800nm l'un i de 1055 nm l'altre. Com s'ha vist en el cas de la generació de segon harmònic, la condició d'ajust de fases necessària per a una interacció no lineal es pot aconseguir en certes direccions de propagació degut a la dispersió anòmala que es produeix en els límits superior o inferior de la banda de reflexió de Bragg. Aquest mecanisme d'ajust de les fases, que és suficient per a compensar la dispersió produïda per l'aigua ( $\Delta n \approx 0.02$ ), no ho és per compensar la diferència de fases de la interacció que és de l'ordre de  $\Delta k = (k_{3z} + k_{2z}) - k_{1z}$ . El mecanisme necessari per compensar aquesta diferència de fases provocada per la interacció contrapropagant prové de la interacció en la superfície, juntament amb l'efecte de localització del camp que es produeix al llinyar de la banda prohibida, i quan es combinen els diferents mecanismes, s'obté un pic de màxima conversió.

En el cas que es posa d'exemple, s'utilitza un cristall amb una distància entre els plans del cristall per a que la transmissió de l'estructura presenti una banda de Bragg, per a un camp de 800 nm longitud d'ona, situada entre els  $10^\circ$  i els  $20^\circ$  d'incidència respecte a la normal als plans (111) del cristall. A la Fig. 4 es pot veure representada la transmissió d'una estructura d'aquestes característiques juntament amb la dispersió anòmala que presenta l'índex de refracció a aquesta longitud d'ona.

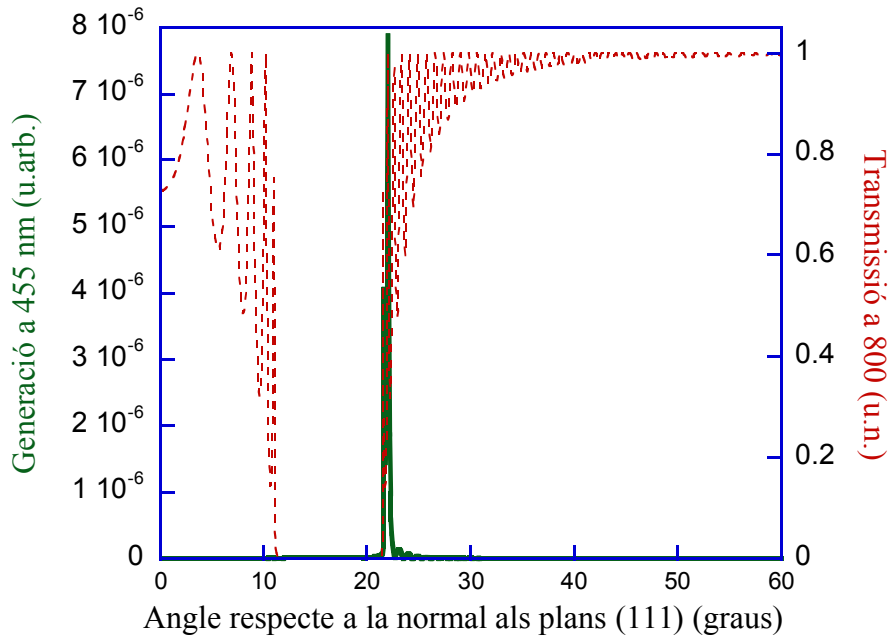


**Fig. 4** En vermell transmissió a 800 nm de l'estructura simulada, la corba en blau representa la dispersió anòmala de l'índex de refracció a 800 nm.

A la Fig. 5, es mostra el pic de generació que apareix per a la freqüència suma, 455 nm, dels camps incidents de 800 nm i 1055 nm. Per al càlcul s'ha pres en consideració una estructura de 200 plans amb les esferes recobertes de Cristall Violeta, és a dir que els valors per al tensor de susceptibilitat no lineal són els mateixos descrits en el punt 4 del capítol II,

$$\begin{aligned}\chi_{r'r'r'} &= 50 \cdot 10^{-12} \text{ V/m} \\ \chi_{r'\phi\phi'} &= \chi_{r'\theta\theta'} = 14 \cdot \chi_{r'r'r'} \\ \chi_{\theta\theta'r'} &= \chi_{\phi\phi'r'} = -22 \cdot \chi_{r'r'r'}\end{aligned}$$

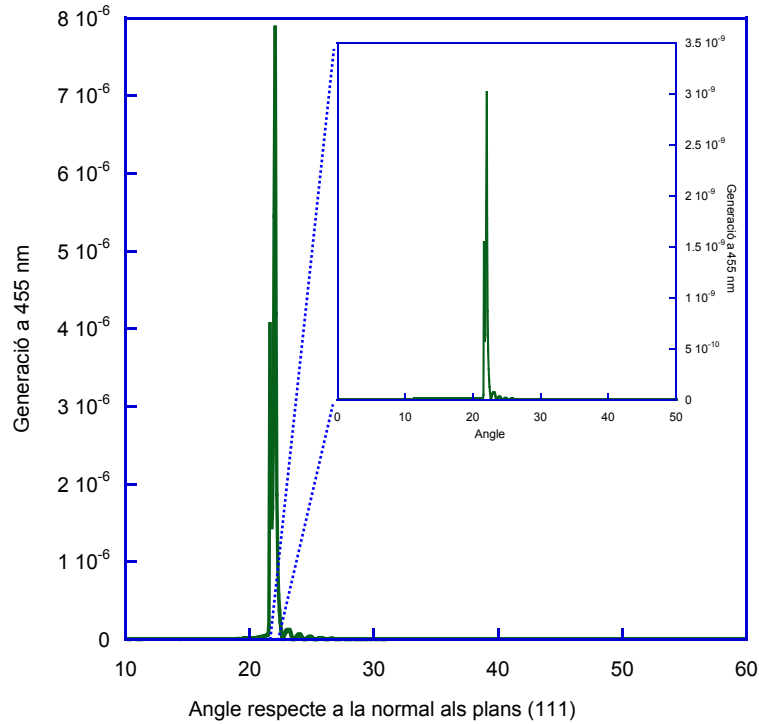
Com es pot observar, el pic de generació apareix al costat de baixes freqüències de la banda a 800nm, a  $\theta = 21.9^\circ$ . Aquest pic però, apareix al fer el càlcul tenint en compte els sis termes relacionats amb la polarització descrits en l'equació (3.6), que com s'ha explicat tenen en compte totes les possibles interaccions produïdes a l'interior del cristall fotònic.



**Fig. 5** En verd pic de generació a la freqüència suma (455 nm), en vermell transmissió de l'estructura a 800 nm.

Si repetim el càlcul prenent en consideració tots els termes de l'equació (3.5) excepte el primer, és a dir, el que és responsable de la interacció purament contrapropagant, observarem com hi ha una dràstica disminució del pic a la freqüència suma. Tot i que també apareix un pic de generació degut a al suma de freqüències, aquest és 3 ordres de magnitud menor que el calculat quan es tenen en compte tots els termes.

A la Fig. 6 es pot veure una comparació entre els dos càlculs, en gran hi ha el pic resultant quan es tenen en compte tots els termes, evidentment és el mateix pic que s'observa a l'anterior gràfic (Fig. 5). En el gràfic inserit es pot veure una ampliació del pic generat per suma de freqüències quan eliminem el terme purament contrapropagant, és a dir, la generació deguda a les múltiples reflexions dels camps incidents que es produeixen a l'interior de l'estructura. Aquest resultat ens indica que és possible la generació per suma contrapropagant en un cristall fotònic com el simulat i, a més a més, que aquesta prové directament dels camps purament contrapropagants i no per contribucions de les múltiples reflexions que hi ha a l'interior de l'estructura.



**Fig. 6** Generació per suma de freqüències. La inserció és una ampliació correspon a la generació suma quan no es té en compte el terme purament contrapropagant de l'equació (3.5)

En resum, numèricament s'ha demostrat que la suma de freqüències contrapropagant és possible en el si d'un cristall fotònic col·loïdal no lineal, i que el procés d'interacció que té lloc a la superfície de les nanoesferes, juntament amb la capacitat d'aquestes estructures per permetre el mecanisme d'ajust de les fases en certes direccions de propagació privilegiades, són suficients per a que aquesta interacció paramètrica sigui eficient. Si la no linealitat del cristall és suficientment gran, hauria de ser possible la observació de l'oscil·lació paramètrica contrapropagant sense necessitat d'una cavitat exterior que S.H. Harris va predir l'any 1966 <sup>4</sup>.

### 3. Generació de tercer harmònic en cristalls fotònics col·loïdals

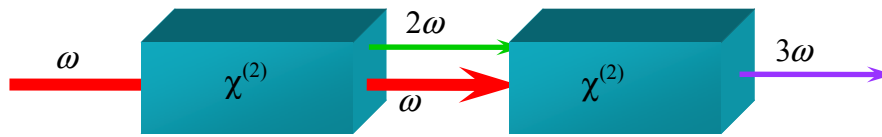
#### 3.1. Introducció

La generació de tercer harmònic és una tècnica útil per tal de convertir la radiació coherent dels làsers d'infraroig a longituds d'ona més curtes, portant-la al visible o al ultraviolat proper. A diferència que en el cas de la generació de segon harmònic, o en d'altres processos paramètrics de segon ordre, on la no centrosimetria del material és necessària per tal de que la  $\chi^{(2)}$  del medi no s'anul·li, en els processos de tercer ordre aquesta limitació no existeix, i sempre hi són permesos.

El desenvolupament teòric per a la generació del tercer harmònic és semblant al cas de la de la generació de segon harmònic, però canviant  $\mathbf{P}^{(2)}(2\omega)$  per  $\mathbf{P}^{(3)}(3\omega) = \chi^{(3)} : \mathbf{E}(\omega)\mathbf{E}(\omega)\mathbf{E}(\omega)$ . Tanmateix  $\chi^{(3)}$ , en la majoria de materials, pren valors aproximats d'entre  $10^{-12}$  i  $10^{-15}$  esu, valors que són molt baixos en comparació amb els típics de la  $\chi^{(2)}$ , que acostumen a estar entre  $10^{-7}$  i  $10^{-9}$  esu. Per treure profit d'aquests valors caldrien intensitats elevades, molts cops per sobre de les que els materials són capaços de suportar. A més a més, cal afegir-hi el fet de que normalment aquests tenen una gran dispersió de l'índex de refracció, cosa que dificulta enormement el poder assolir l'ajust de les fases necessari per a que el procés pugui ser efectiu.

Per tal de poder dur a terme aquesta conversió de freqüències de manera efectiva s'acostuma a fer mitjançant dos processos de segon ordre en cascada, com es representa a la Fig. 7. Un primer procés de segon ordre genera un camp a freqüència  $2\omega$  per, posteriorment, amb un altre procés de segon ordre, fer la suma del camp a freqüència  $\omega$  amb el camp a freqüència  $2\omega$  obtenint així el tercer harmònic del camp inicial.

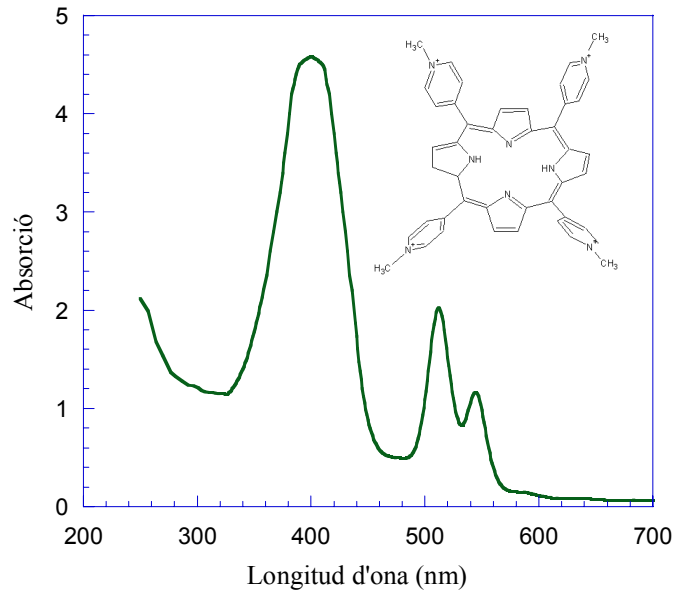
$$\omega_3 = \omega_1 + 2\omega_1 = 3\omega_1 \quad (3.8)$$



**Fig. 7** Representació esquemàtica de la generació de tercer harmònic mitjançant dos processos de segon ordre en cascada.

És evident que podria ser més convenient, i conceptualment més senzill, el poder implementar una solució fer la conversió al tercer harmònic amb un sol pas<sup>5,6</sup>. Com s'ha vist en capítols anteriors, per tal de poder dur a terme una bona conversió de freqüències és essencial disposar d'un bon mecanisme d'ajust de les fases, així com d'una bona no linealitat, i s'ha demostrat que totes dues condicions es poden aconseguir amb el cristall fotònic adequat. A més a més, tal i com hem comentat, en el cas dels processos de tercer ordre, la condició de no centrosimetria del material no és necessària i, per tant, no estarem limitats a que el material que proporciona la no linealitat de tercer ordre hagi d'estar localitzat a les interfícies del cristall fotònic, augmentant així les possibilitats alhora d'escollir materials amb els que treballar. Cal tenir en compte que un cristall col·loïdal fet de nanoesferes de poliestirè com els que s'han anat utilitzant al llarg de la tesi, ja de per si té una no linealitat intrínseca de tercer ordre i, tant les esferes de làtex com l'aigua que les envolta, contribuiran a la generació de tercer ordre si som capaços de superar les dificultats de l'ajust de les fases.

Tot i això, una possibilitat senzilla per tal d'intentar augmentar la  $\chi^{(3)}$  del medi, aprofitant que no és necessari el disposar d'un material no centrosimètric per als processos de tercer ordre, és utilitzar un colorant orgànic soluble en aigua que tingui unes bones propietats no lineals de tercer ordre. A tal efecte s'ha optat per fer ús d'una estructura prou coneguda com la de les porfirines, concretament s'ha escollit la profidina TMPyP que presenten una susceptibilitat no lineal molecular de tercer ordre relativament elevada que es mou en valors propers als  $50 \cdot 10^{-30}$  esu<sup>7</sup>, i que és soluble en aigua. A la Fig. 8 es presenta l'espectre d'absorció d'aquesta porfirina a freqüències del visible.



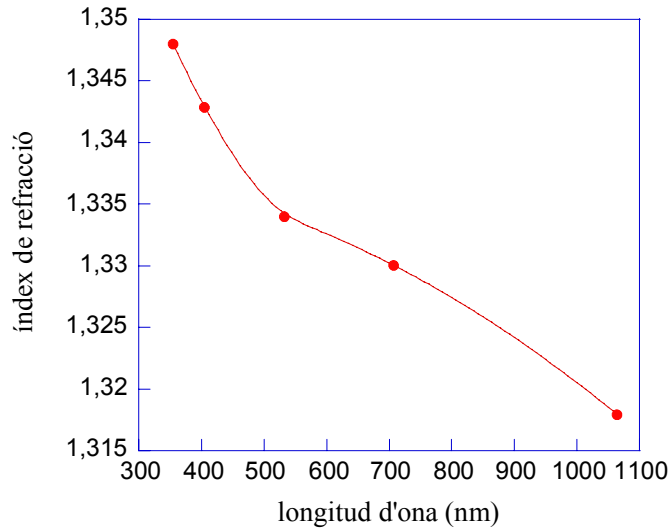
**Fig. 8** Espectre d'absorció del TMPyP.

### 3.2. Compensació de la dispersió per a la generació de tercer harmònic

Per tal de poder assolir la generació de tercer harmònic mitjançant el cristall fotònic, caldrà que sigui possible disposar del mecanisme d'ajust de les fases adequat a les característiques de la interacció. Hem vist, en el cas de la generació de segon harmònic, que l'estructura del cristall col·loïdal ens ofereix el mecanisme adequat per a que això sigui possible, però cal comprovar que per a la interacció de tercer ordre això també serà així.

Aquests cristalls col·loïdals estan formats d'aigua en la seva major part, ja que la fracció volumètrica de làtex, és a dir la quantitat de poliestirè qui hi ha comparada amb la quantitat d'aigua és molt petita, per tant bàsicament el que cal és compensar la dispersió en l'índex de refracció produïda per l'aigua. A la Fig. 9 es pot observar com varia l'índex de refracció de l'aigua en funció de la longitud d'ona.





**Fig. 9** Dispersió de l'índex de refracció de l'aigua en funció de la longitud d'ona.

Si comparem la dispersió que cal compensar per un procés de segon harmònic, amb la que cal compensar en el cas del procés de generació de tercer harmònic, quan la freqüència fonamental amb la que bombegem el cristall és la d'un làser de Nd:YAG, és a dir 1064 nm, veurem que en el cas del procés de segon ordre, la dispersió introduïda pel medi és  $\Delta n_{2\omega} = 0.016$ , mentre que en el cas del procés de tercer ordre és força més gran,  $\Delta n_{3\omega} = 0.029$ . Hi han diversos paràmetres del cristall col·loïdal que influeixen en l'índex de refracció, i per tant en la dispersió del material, com per exemple el contrast d'índex entre els dos materials que conformen el cristall fotònic, el diàmetre de les nanoesferes, o la constant de xarxa. Tots aquests paràmetres influiran en la posició i l'amplada de la banda prohibida, i consegüentment, com s'ha vist en el cas dels processos de segon ordre, influiran en el fenomen de la dispersió anòmala que es produeix als llindars de la banda.

### 3.3. Mesures experimentals de la generació de tercer harmònic

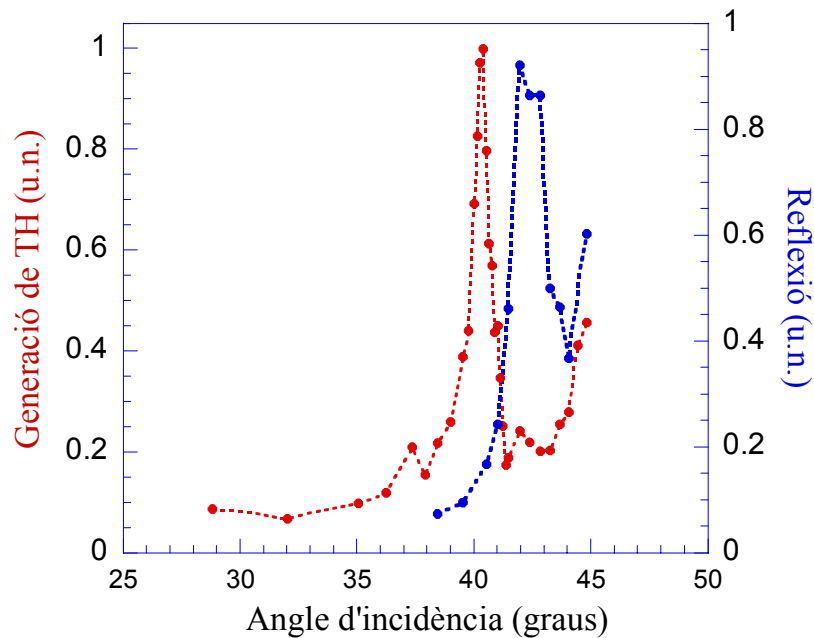
Per tal de comprovar les possibilitats de fer ús dels cristalls fotònics com a solució a la generació de tercer harmònic, s'ha procedit a la fabricació de dos cristalls de característiques geomètriques similars. Però, mentre que a un se li ha incorporat la

porfirina TMPyP per tal d'intentar millorar-ne l'eficiència, l'altre és simplement un cristall fet d'esferes de poliestirè i aigua. Tenint en compte que com a bombeig es fa servir un làser de Nd:YAG (1064 nm), per tal de que sigui possible aconseguir l'ajust de les fases caldrà que els paràmetres de xarxa dels cristalls estiguin ajustats, de tal manera, que tinguem una banda de reflexió de Bragg de primer ordre a 355 nm. Aquesta banda haurà d'obrir-se per a un angle d'incidència al que sigui possible accedir-hi, ja que, com s'ha vist per al cas de la generació de segon harmònic en cristalls col·loïdals<sup>8</sup>, és al llindar de la banda de reflexió on es produeix el fenomen de la dispersió anòmala que ens permet aconseguir l'ajust de les fases. Per a tots dos cristalls s'ha utilitzat una suspensió d'esferes de poliestirè de 120 nm de diàmetre en aigua, i els cristalls s'han fet créixer en cubetes de 100 µm de gruix. En el cas del cristall amb colorant, el que s'ha fet és incorporar la porfirina TMPyP en forma d'una dissolució 10<sup>-6</sup>M en aigua, a la pròpia suspensió de les nanoesferes de poliestirè.

A la Fig. 10, es pot veure representada la mesura de la generació de tercer harmònic en transmissió quan el cristall amb colorant es bombeja amb polsos de 6 ns d'un làser de Nd:YAG (corba vermella) en funció de l'angle d'incidència respecte a la normal als plans (111) del cristall. Simultàniament, a la mateixa gràfica, hi ha representada la corba corresponent a la reflexió lineal de la llum de 355 nm en funció de l'angle d'incidència. En el gràfic es pot observar l'existència d'un màxim de generació quan incidim 40°, que està al llindar de la banda de reflexió Bragg per a la longitud d'ona de 355 nm. Aquesta banda de Bragg es troba entre els 40° i els 45° d'incidència normal. Les mesures per a determinar la posició de la banda prohibida s'han hagut de fer en reflexió, ja que al treballar amb llum d'una longitud d'ona relativament propera al diàmetre de les esferes, les pèrdues per dispersió fan pràcticament impossible poder detectar la posició de la banda en transmissió.

Veient la forma que pren la corba de generació de tercer harmònic representada a la Fig. 10, es pot veure com aquest procés de conversió de freqüències té una clara dependència amb la direcció de propagació del camp dins de l'estructura. Un procés d'aquestes característiques només pot ser explicat pel fet de que, quan el camp es propaga en la direcció on apareix el pic de generació, te lloc l'ajust de les fases

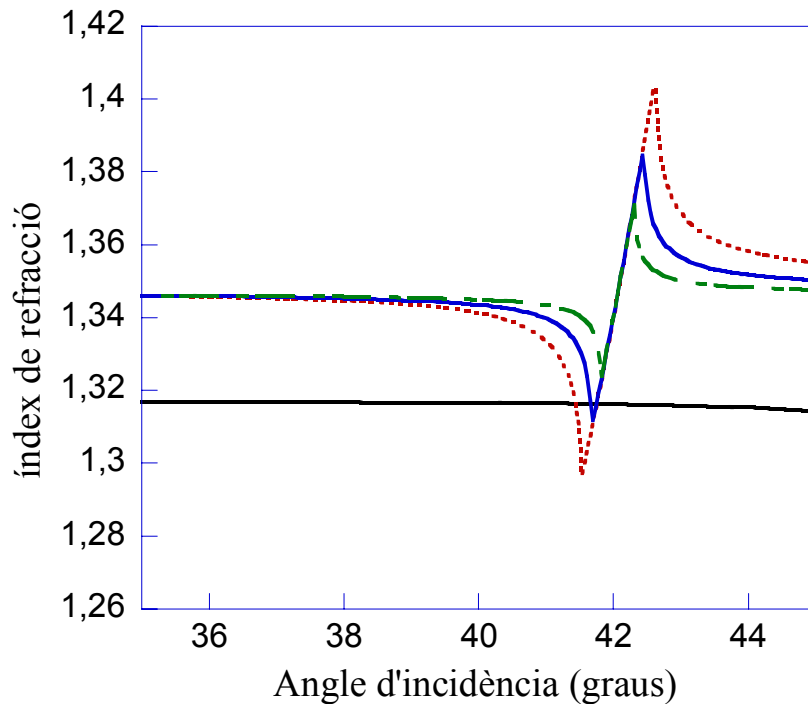
necessari per a que la conversió sigui eficient. A més a més, i com és d'esperar, aquest pic apareix al llindar de la banda de Bragg.



**Fig. 10** Generació de tercer harmònic (vermell) d'un cristall col·loidal d'esferes de poliestirè de 120 nm de diàmetre envoltades d'una dissolució de TMPyP  $10^{-6}$ M en aigua. La intensitat del tercer harmònic està normalitzada al màxim de la generació. En blau la reflexió lineal de l'estructura a 355 nm.

Utilitzant el model lineal descrit en la secció 2.2 del capítol II, es pot fer l'ajust de la posició de la banda de Bragg simulada amb la de les mesures experimentals. D'aquesta manera és possible determinar quina és la distància entre els plans de l'estructura, que en aquest cas ha resultat ser de 188 nm. Tenint en compte que el cristall s'ha fet créixer dins d'una cubeta de 100  $\mu$ m de gruix, el nombre de plans totals del cristall serà de 532. Com ja s'ha comentat, un dels paràmetres que influeix en poder compensar la dispersió que presenta el medi, a més a més de la distància entre els plans de l'estructura, és el diàmetre de les esferes. A la Fig. 11 es pot veure com varia l'índex de refracció, corresponent a la longitud d'ona de 355 nm, en funció del diàmetre de les esferes per a un cristall com l'utilitzat al fer les mesures de la Fig. 10. Al mateix gràfic també es pot veure com, per a la longitud d'ona fonamental (1064 nm), pràcticament no hi ha dispersió en l'índex de refracció per aquestes direccions, a més a més el comportament d'aquest és igual per als tres diàmetres d'esferes considerats. Al gràfic es

pot observar clarament com, pel cas d'esferes de 120 nm com les que s'han utilitzat per a fer els cristalls preparats per a la generació de tercer harmònic, els índex de refracció a 355 nm i a 1064 nm s'igualen, possibilitant així l'ajust de les fases.

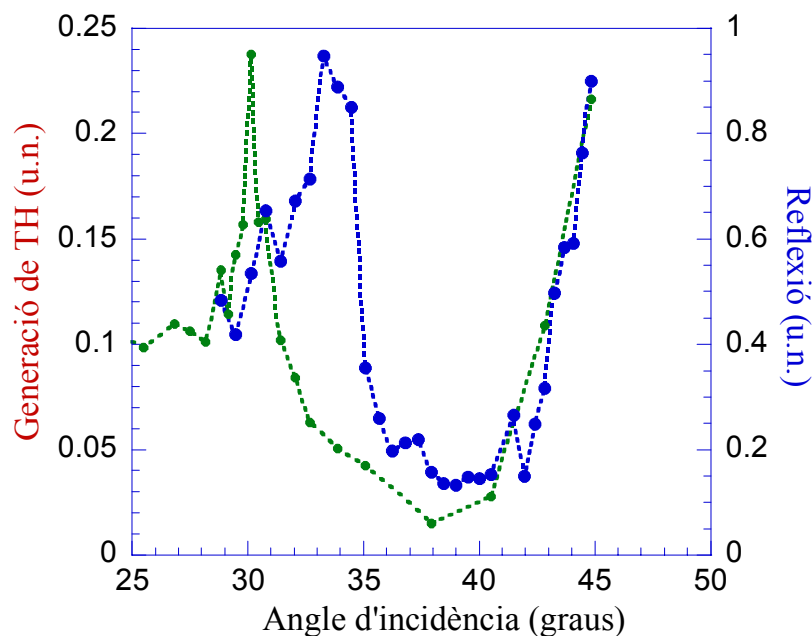


**Fig. 11** Dispersió de l'índex de refracció a 355 nm per a un cristall com el de la figura Fig. 10 segons diferents diàmetres de les nanoesferes. La corba verda a traços correspon al cas d'esferes de 100 nm, la corba blava contínua per 120 nm i la vermella discontinua 140 nm. En negre la corba corresponent a 1064 nm.

Aquesta condició d'ajust de les fases també es compleix per esferes més grans. En aquest cas es pot veure a la simulació com, utilitzant esferes de 140 nm de diàmetre, també hi ha dos punts on els índex de refracció coincideixen, però com ja s'ha comentat en el cas de la generació de segon harmònic un d'aquests punts és inaccessible ja que cau dins de la banda prohibida. Malgrat això és recomanable fer ús de les esferes més petites possibles ja que, a l'intentar generar llum a 355 nm, com majors siguin les esferes més problemes tindrem amb la dispersió i la difracció de la llum.

Per al cas del cristall sense colorant, fabricat també amb esferes de poliestirè de 120 nm de diàmetre, es duen a terme les mateixes mesures. A la Fig. 12 hi han representades les mesures de generació de tercer harmònic acompanyades de la corba de

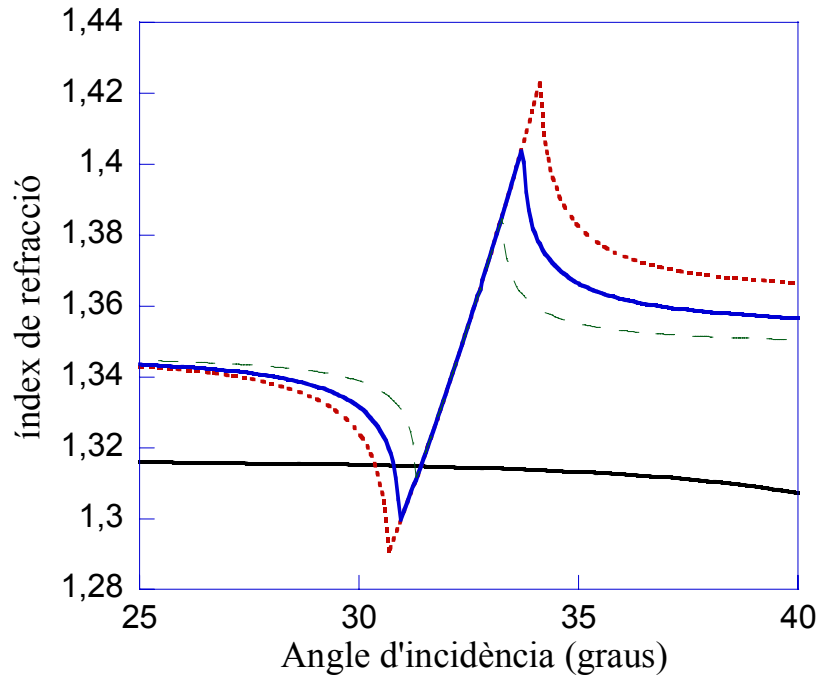
reflexió lineal a 355 nm. Ambdues mesures estan fetes en les mateixes condicions que en el cas del cristall amb colorant. Tot i que l'estructura no porta incorporada la porfirina per tal de augmentar-ne la no linealitat, també s'observa un pic de generació degut a que, tant el poliestirè com la mateixa aigua en que estan suspeses les nanoesferes, tenen una  $\chi^{(3)}$  no nul·la. En aquest cas, com es pot observar a la gràfica, la banda de Bragg ha quedat desplaçada a angles una mica més petits respecte el cas del cristall amb colorant, això ens indica que la solució de nanoesferes de poliestirè amb la que s'ha fet el cristall ha quedat una mica més concentrada, consegüentment la constant de xarxa més petita i per tant menor distància entre plans.



**Fig. 12** Generació de tercer harmònic (vermell) i reflexió (blau) d'un cristall col·loïdal d'esferes de poliestirè de 120 nm de diàmetre envoltades d'aigua. La intensitat de la generació de tercer harmònic està normalitzada al màxim de generació en el cas del cristall amb colorant

En aquest cas, l'ajust de la posició de la banda prohibida indica una distància entre plans de 165 nm, i un nombre total de 606 plans per al cristall. A la Fig. 13 es pot veure de nou el comportament dels índexs de refracció a 355nm i a 1064 nm per al cas de tres cristalls col·loïdals amb diferents mides d'esferes. Per al càlcul s'han utilitzat les característiques adequades per a que la banda de Bragg de primer ordre, per a una longitud d'ona de 355 nm, aparegui situada entre els 30° i els 35° d'incidència respecte a

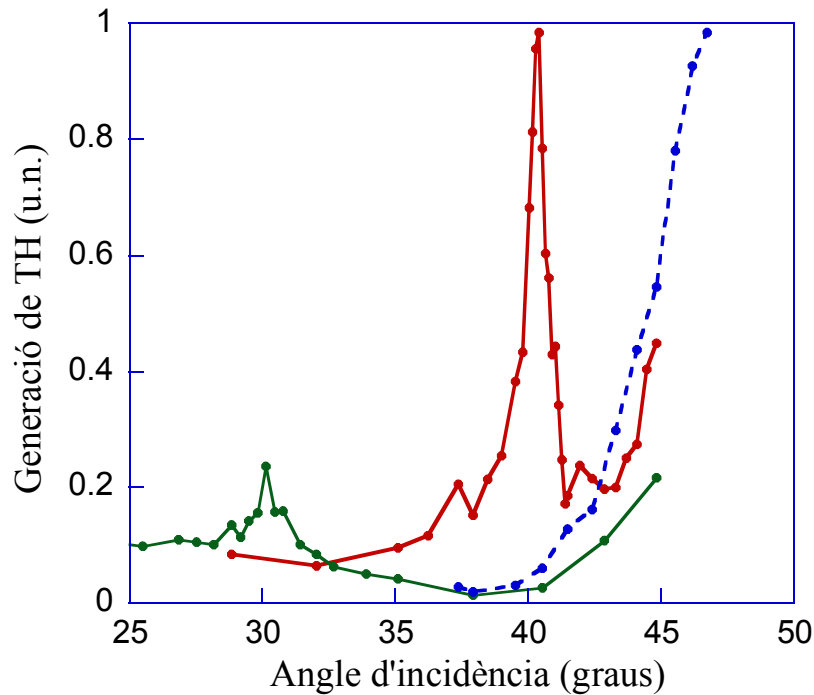
la normal als plans (111), com és el cas del cristall sense colorant utilitzat en l'experiment. En aquest cas es pot observar com els índex de refracció corresponents al camp fonamental i al generat de tercer harmònic, coincideixen fins i tot fent servir esferes de 100 nm de diàmetre. El cristall però s'ha fet utilitzant esferes de 120 nm, igual que e el cas amb colorant per tal de poder comparar-ne els comportaments.



**Fig. 13** Dispersió de l'índex de refracció a 355 nm per a un cristall com el de la figura Fig. 12 segons diferents diàmetres de les nanoesferes. La corba verda a traços correspon al cas d'esferes de 100 nm, la corba blava contínua per 120 nm i la vermella discontinua 140 nm. En negre la corba corresponent a 1064 nm.

Si es comparen els resultats de la intensitat generada de tercer harmònic obtinguts amb els dos cristalls, Fig. 14, s'observa com, en el cas en que s'ha incorporat la porfirina TMPyP al cristall, la generació és aproximadament 4 vegades superior que la generació quan el cristall és sense colorant. Com que tant l'aigua com el propi vidre de la cubeta són susceptibles de generar tercer harmònic, també s'hi han afegit mesures comparatives de la generació d'una cubeta plena d'aigua. Com es pot observar al gràfic, la cubeta amb aigua contribueix poc a la generació de tercer harmònic, de fet la generació de la cubeta comença a ser apreciable a angles més grans que allà a on hi han els pics corresponents als cristalls. Cal tenir en compte que tots el valors angulars fan

referència a la direcció de la llum dins de la cubeta, i no a l'angle d'incidència des de l'aire.

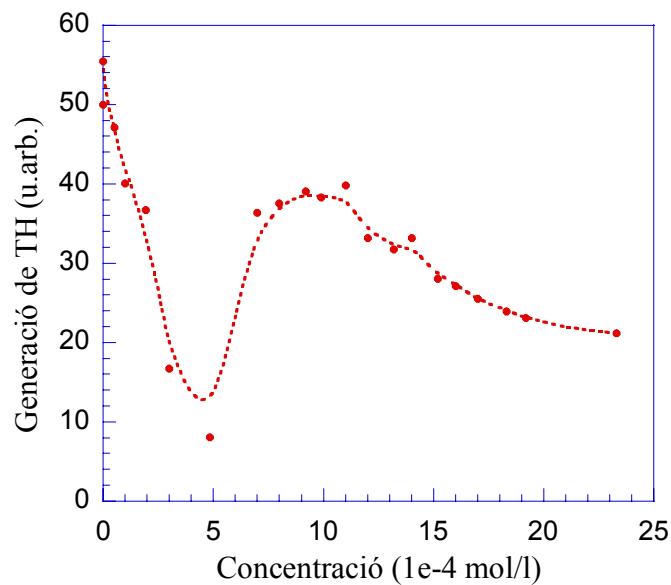


**Fig. 14** Comparació entre la generació de tercer harmònic en un cristall amb colorant (vermell), sense colorant (verd) i una cubeta amb aigua (corba blava discontinua) en funció de l'angle d'incidència.

L'increment en l'eficiència de la generació de tercer harmònic que s'observa en el cas del cristall amb colorant pot ser degut a diferents raons. Una d'elles, és precisament la presència del colorant, però també podria ser que el cristall que duu colorant sigui de millor qualitat, és a dir que s'hagi format amb menys defectes, i que per tant es pugui assolir millor la condició d'ajust de les fases per als camps de 1064 nm i 355 nm, cosa que provocaria una millor resposta del material.

A la Fig. 15, hi ha representada la generació de tercer harmònic provinent d'una cubeta de vidre on s'hi han anat afegint dissolucions de TMPyP a diferents concentracions, per tal de veure el comportament del colorant dissolt en aigua en quant al procés no lineal de tercer ordre. En la corba s'hi poden apreciar tres trams clarament diferenciats. Per sota dels  $5 \cdot 10^{-4}$  mols/l de concentració, i a mesura que es va

augmentant la quantitat de colorant, la intensitat de la generació disminueix. Per damunt d'aquest nivell de concentració, la generació de tercer harmònic torna a augmentar. Aquest comportament és indicatiu de que, si bé el TMPyP té uns valors relativament elevats de  $\chi^{(3)}$ , la contribució de la susceptibilitat no lineal de tercer ordre és oposada a la contribució que dona l'aigua, i és a partir de que la concentració pren valors per damunt dels  $5 \cdot 10^{-4}$  mols/l, que l'efecte del colorant comença a notar-se per damunt del de l'aigua.



**Fig. 15** Generació de tercer harmònic de diferents concentracions de TMPyP dissolt en aigua.

Per concentracions ja elevades, superiors als  $10^{-3}$  mols/l, les molècules comencen a agregar entre elles donant lloc a la formació de dímers i trímers, i provocant primer, una saturació en el nivell de senyal, per després anar disminuint el seu efecte en quant a la generació de tercer harmònic a mesura que aquesta concentració va augmentant encara més.

La concentració amb la que s'ha treballat dins del cristall és de  $10^{-6}$  M, molt per sota del punt on la contribució de la molècula comença a oposar-se a la de l'aigua i, per tant, l'augment observat en la generació de tercer harmònic en el cas del cristall amb colorant no és degut a la no linealitat d'aquest. Conseqüentment, podem imaginar-nos



que el que està produint l'augment en la generació del tercer harmònic és la pròpia estructura del cristall fotònic, que ens dona un millor mecanisme per obtenir l'ajust de les fases en el cas del cristall amb colorant. El que sembla clar és que d'alguna manera aquest colorant ha ajudat a la ordenació de les nanoesferes de poliestirè, donant lloc a una millor nanoestructuració del material. El que si queda evidenciat, és que les propietats del cristall fotònic aporten un mecanisme adequat per a l'augment en l'eficiència de la generació de tercer harmònic.

## 4. Referències.

- 
- <sup>1</sup> Capítol I secció 2 “L’òptica no lineal de segon ordre”.
- <sup>2</sup> S. E. Harris, *Appl. Phys. Lett.* **9**, 114 (1966).
- <sup>3</sup> C. Canalias and V. Pasiskevicius, *Nature Photonics*, **1**, 459, (August 2007).
- <sup>4</sup> J. Martorell, *J. Opt. Soc. Am. B* **19**, 2075 (2002).
- <sup>5</sup> M. Maymó, X. Vidal, J. Martorell, O. Ramírez-Gutierrez, J.M. Ribó, Conference Digest of CLEO Europe (2003).
- <sup>6</sup> P.P. Markowicz, H. Tiryaki, H. Pudavar, P. N. Prasad, N.N. Lepeshkin and R.W. Boyd, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 083903 (2004).
- <sup>7</sup> K. Kandusan et al, *J. Porphyrins and Phtalocyanines* , **3**, 81 (1999).
- <sup>8</sup> Capítol II.



## CAPÍTOL IV

# ESTUDI DE LA GENERACIÓ DE SEGON HARMÒNIC A LES BANDES ALTES D'UN ÒPAL

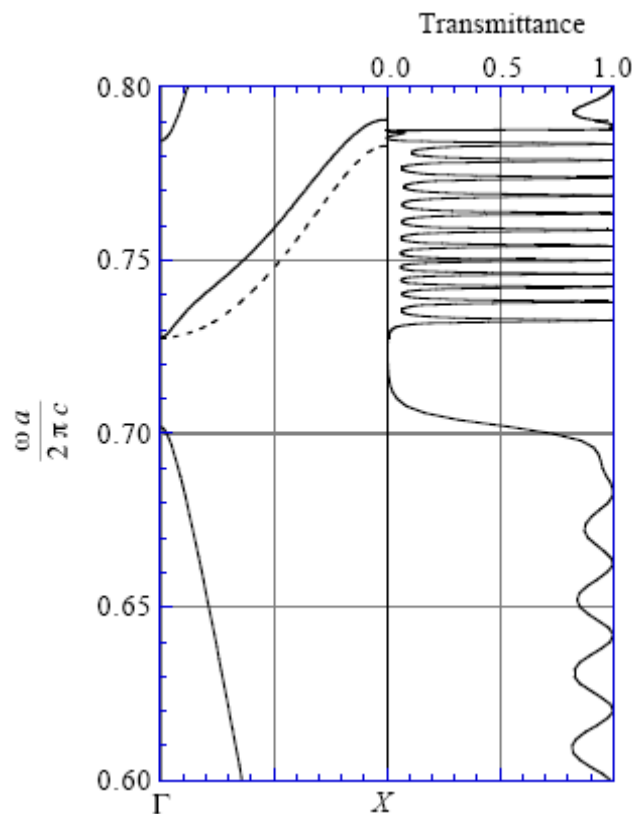
### 1. Introducció

Degut a la modulació espacial de la constant dielèctrica, les relacions de dispersió dels modes del camp electromagnètic en els cristalls fotònics són força diferents de les que es donen en els materials uniformes, i la formació de bandes prohibides, especialment en la regió visible de l'espectre, dona lloc a la possibilitat de disposar de fenòmens interessants com per exemple la inhibició de l'emissió espontània<sup>1</sup>, la transferència d'energia<sup>2</sup>, o l'assoliment de l'ajust de les fases necessari per a les interaccions no lineals<sup>3</sup>. A més a més de la formació d'interval de banda prohibida per a certs valors de la freqüència i direcció de propagació del camp, també es poden assolir valors extremadament petits de la velocitat de grup quan el camp està acoblat al llindar d'alguna d'aquestes bandes degut l'efecte que es coneix com a anomalia en la velocitat de grup<sup>4,5</sup>.

L'anomalia en la velocitat de grup, que és pròpia dels cristalls fotònics en dues i tres dimensions, però que no es dona en les estructures on la modulació de la constant dielèctrica passa només en una sola direcció de l'espai, és l'efecte pel qual en certes bandes que presenta l'estructura, la velocitat de grup del camp electromagnètic es veu dramàticament reduïda per a tot l'espectre de freqüències<sup>6</sup>. Per al cas de cristalls fotònics bidimensionals s'ha predit que aquesta baixa velocitat de grup pot permetre també l'existència de diversos fenòmens òptics interessants, com ara l'increment de la generació per suma de freqüències<sup>7</sup> o l'increment de l'emissió estimulada<sup>8</sup>. Aquests fenòmens deuen el seu origen al fet de que aquesta baixa velocitat de grup possibilita uns temps d'interacció entre la radiació i la matèria més llarg del que tindriem sense la presència d'aquesta anomalia en la velocitat de grup<sup>9</sup>.

Fixem-nos primer en l'amplificació de l'emissió estimulada, predita per en

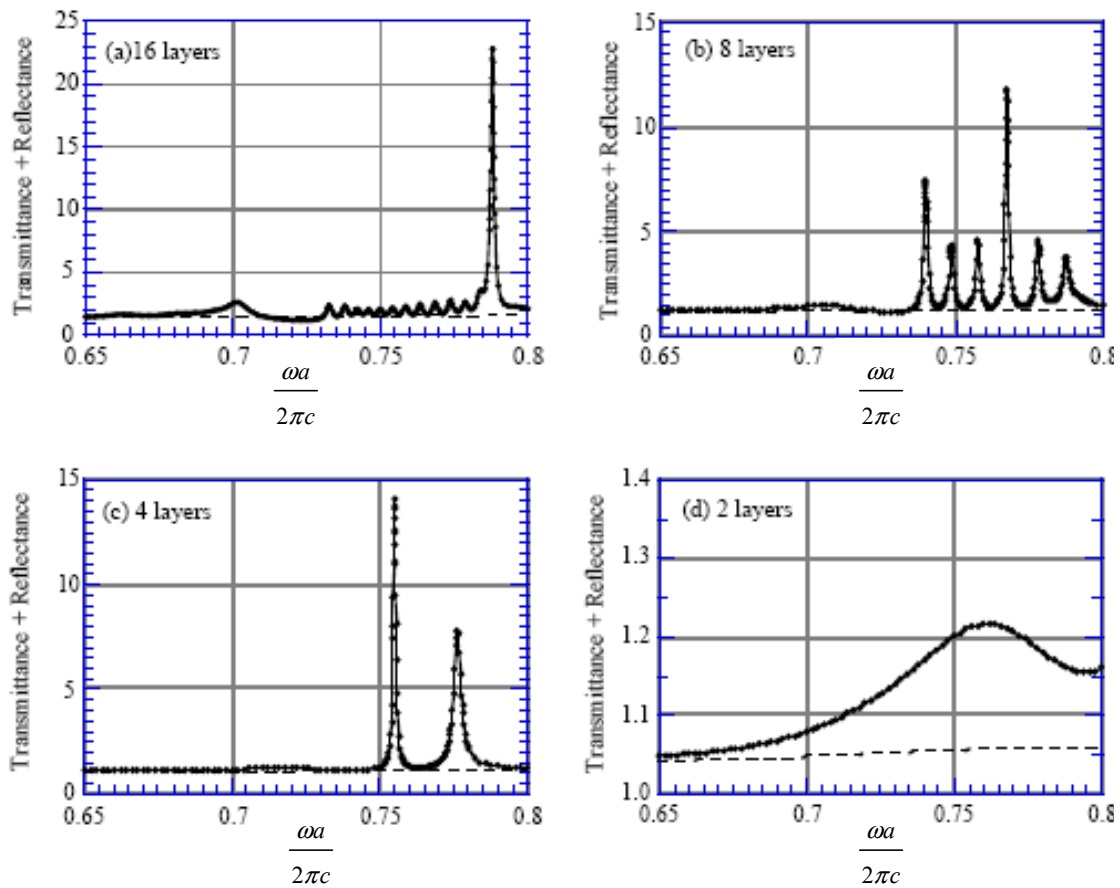
Sakoda<sup>8</sup>, que té lloc en un cristall fotònic bidimensional format per una xarxa quadrada de columnes d'aire dins d'un material dielèctric uniforme amb una constant dielèctrica de 2.1 dins del qual hi ha dispersos àtoms que seran responsables de l'emissió estimulada. La relació de dispersió corresponent a una estructura d'aquestes característiques es presenta a la Fig. 1, juntament amb l'espectre de transmissió calculat per al cas de que l'estructura en qüestió estigui formada per 16 plans. En aquest cas l'autor assumeix que la llum es propaga perpendicularment a les columnes d'aire i en direcció  $\Gamma$ -X. Al gràfic de la Fig. 1 es pot observar clarament una banda prohibida en l'interval  $0.70 \leq \omega a / 2\pi c \leq 0.73$ , i es correspon amb un rang espectral on la transmissió de l'estructura és molt baixa.



**Fig. 1** Comparació entre la relació de dispersió (gràfic de l'esquerra) i l'espectre de transmissió (gràfic de la dreta) per a un cristall bidimensional de columnes d'aire en un material dielèctric. Per al càlcul de la transmissió s'ha agafat una estructura de 16 plans<sup>10</sup>.

A la Fig. 2 hi ha representada la suma de la transmitància i la reflectància de

l'emissió estimulada per a una ona incident en direcció  $\Gamma$ -X. Les corbes sòlides son per al cas de l'estructura bidimensional definida, mentre que les línies discontinües fan referència al cas d'un material uniforme amb el mateix gruix. És important destacar dos aspectes de la Fig. 2, en primer lloc la presència de pics intensos, on la suma és superior a la unitat, i que són indicatius de l'increment de l'emissió estimulada per a certes freqüències. L'altre aspecte a destacar és que quan el nombre de plans del cristall decreix, l'espectre de l'estructura canvia considerablement, fent també que variï molt la posició dels pics corresponents a un increment de l'emissió estimulada.



**Fig. 2** Suma de la reflectància i la transmissió en funció de la freqüència normalitzada per a un cristall com el descrit en la Fig. 1 quan l'estructura està composta per, (a) 16 plans, (b) 8 plans, (c) 4 plans i (d) dos plans.

Donat que la geometria assumida en els càlculs realitzats per en Sakoda, a l'article d'on s'han extret les dues figures anteriors, està molt allunyada de la d'un cristall infinit utilitzada per a dur a terme el càlcul de l'estructura de bandes de la Fig. 1,

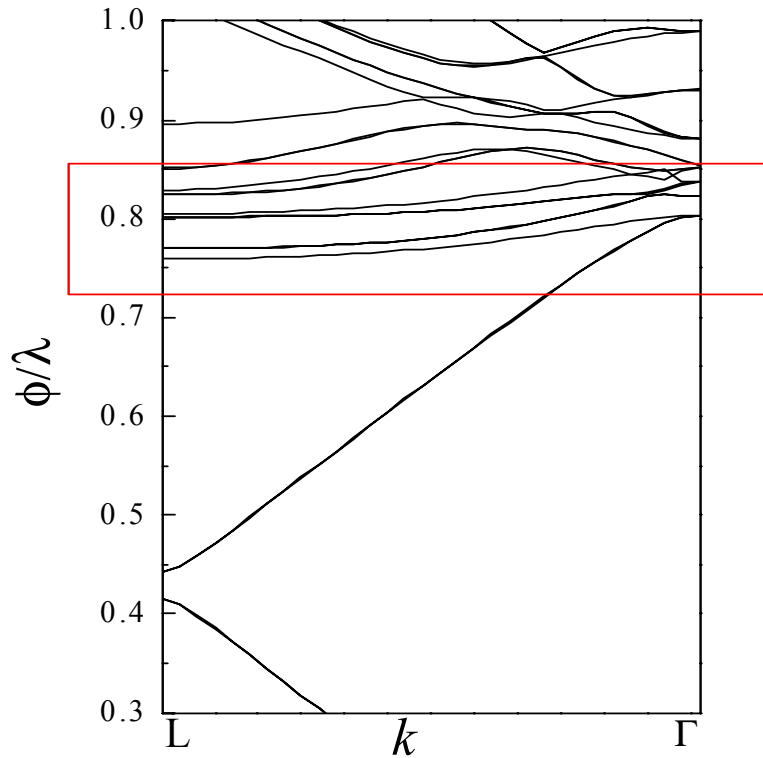
és raonable el fet de que, la correspondència entre la posició dels pics d'emissió estimulada, que apareixen en els gràfics de la Fig. 2, i la posició de les bandes predites per aquesta estructura, sigui poc clara. Menys clara és encara aquesta correspondència a mesura que l'estructura està composta d'un nombre inferior de plans com es pot observar al comparar les dues figures.

## 2. Generació de segon harmònic en un òpal

En aquest capítol de la tesi es demostra que, aprofitant els efectes de la velocitat de grup anòmala que es donen a les bandes altes d'un cristall fotònic tridimensional, es produeix un important increment de la generació de segon harmònic quan la llum generada s'acoba a una d'aquestes bandes planes.

### 2.1. Velocitat de grup anòmala

La Fig. 3 mostra el diagrama de bandes calculat per a un cristall fotònic tridimensional format per nanoesferes de poliestirè envoltades d'aire<sup>11</sup>. A l'eix d'ordenades hi ha representat el diàmetre de les esferes normalitzat a la longitud d'ona, mentre que l'eix d'abscisses representa diferents direccions de propagació per al vector d'ona dins de la primera zona de Brillouin. Es pot observar com s'obra una primera banda de modes no permesos per a  $\phi/\lambda$  entre 0.41 i 0.44, aquesta és equivalent a la primera banda de reflexió Bragg dels cristalls col·loïdals que s'ha estat utilitzant per tal d'obtenir la condició d'ajust de les fases. Per energies més elevades, menor longitud d'ona, i per tant valors de  $\phi/\lambda$  també més elevats, es pot observar com s'obren nous intervals de banda que, com es veurà, són els que s'intentarà aprofitar per a dur a terme la interacció no lineal.



**Fig. 3** Diagrama de bandes<sup>11</sup> calculat per a un òpal d'esferes de poliestirè de 399 nm de diàmetre envoltades d'aire

La velocitat de grup dels modes del camp electromagnètic que poden transmetre's per l'interior de l'estructura del cristall fotònic ve donada pel pendent de la corba de dispersió. Per tant;

$$\mathbf{v}_g = \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{k}} \quad (4.1)$$

ique correspon al pendent de les corbes de dispersió representades a la Fig. 3. Es pot veure en aquesta mateixa figura, com les bandes que s'obren a energies superiors a la corresponent de la primera banda de reflexió de Bragg, tenen un comportament molt pla, en quant al seu pendent, en un rang gran de direccions. Això fa que el camp electromagnètic que estigui acoblat al llindar d'aquestes bandes, pugui tenir una velocitat de grup molt baixa. Aquesta zona, marcada pel requadre vermell en el gràfic, és la que ens proporcionarà la possibilitat de disposar d'un mecanisme adequat per a



incrementar els processos no lineals dins de l'òpal.

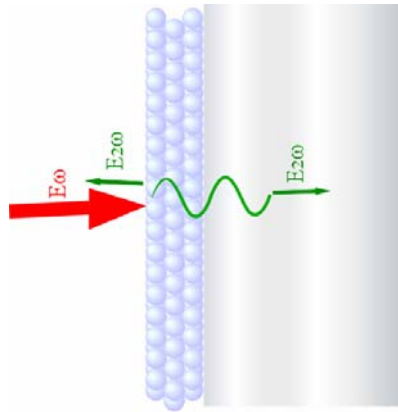
## 2.2. Mesures experimentals de la generació de segon harmònic

Per a dur a terme aquests experiments de generació de segon harmònic en òpals, s'han modificat esferes de poliestirè de 399 nm de diàmetre, cobrint-ne densament les superfícies d'etanol CV químicament enllaçat. Per a la fabricació els òpals s'ha fet servir un mètode basat en la dispersió per *spin coating* d'una suspensió concentrada d'esferes de poliestirè. Aquest mètode de fabricació, a banda de produir cristalls de bona qualitat, permet tenir un control acurat del nombre del nombre de plans dels que constarà l'estructura fabricada<sup>12, 13</sup>. Si ens fixem de nou en el diagrama de bandes de la Fig. 3, es pot veure que per a esferes de 399 nm, les bandes planes comencen a aparèixer a longituds d'ona per sota els 500 nm.

Per tal de poder observar la generació de segon harmònic, quan el camp generat està acoblat a alguna d'aquestes bandes altes, caldrà bombejar les mostres amb llum d'una longitud d'ona doble respecte als valors on apareixen les bandes planes. En aquest cas, s'ha utilitzat un làser de Ti:Safir amplificat que dona polsos de llum amb una energia de fins a 1 mJ i una amplada temporal de 150 fs. El làser de Ti:Safir ens aportarà l'avantatge de que disposa de certa sintonitzabilitat en un rang, encara que petit, de longituds d'ona al voltant dels 800 nm. Aquest fet és interessant ja que ens permetrà poder realitzar mesures de la generació de segon harmònic en funció de la longitud d'ona del camp de bombeig i veure com, en les condicions adequades, és a dir quan hi ha un acoblament del camp de segon harmònic generat a una de les bandes altes de l'òpal, es produeix un increment en la senyal de segon harmònic generat. Cal tenir en compte que, tal i com s'ha explicat a la introducció d'aquest capítol, variacions mínimes en el número de plans provocaran canvis molt dràstics en l'aspecte i la posició de les bandes altes i, per tant, el càlcul de la Fig. 3 ens indica només de manera orientativa a quines longitud d'ona podem trobar aquestes bandes planes.

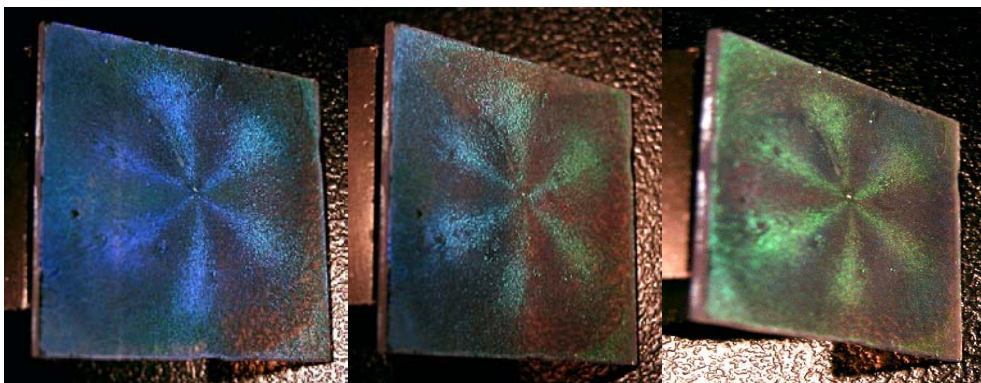
L'efecte de la baixa velocitat de grup és més acusat a prop de la direcció L, que correspon a la incidència normal respecte els plans (111) del cristall i, a mesura que ens

anem separant d'aquesta direcció, el pendent de la relació de dispersió augmenta i, per tant, també ho farà la velocitat de grup. És per això que interessarà fer les mesures el més a prop possible de la incidència normal. A la Fig. 4 s'hi pot veure aquesta interacció esquemàticament representada.



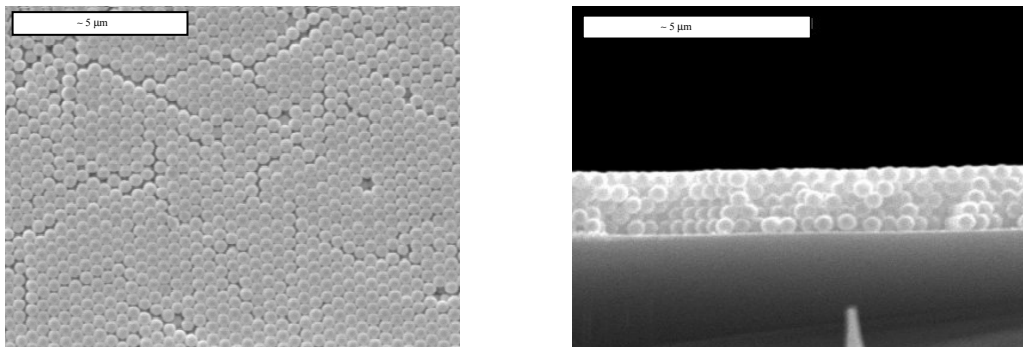
**Fig. 4** Esquema de la generació de segon harmònic en un òpal.

A les fotografies de la Fig. 5 s'hi poden veure 3 imatges de la mostra escollida per a la realització de les mesures experimentals quan aquesta està il·luminada per una llum blanca. A les imatges s'hi pot apreciar els canvis en part de l'espectre de la llum reflectida segons sigui l'angle d'incidència d'aquesta. La figura formada per les sis aspes que s'aprecia a la superfície del cristall la produeix la configuració en ordenació fcc de les esferes de poliestirè.



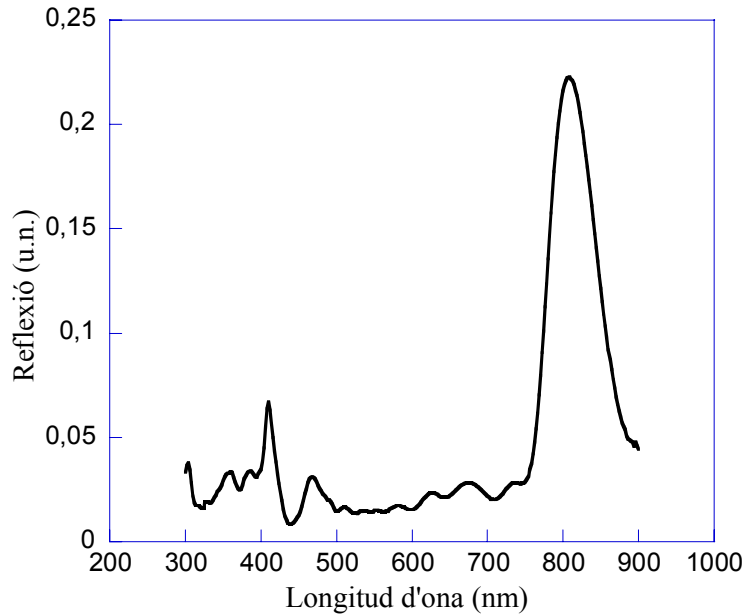
**Fig. 5** Fotografia de la llum reflectida per l'òpal amb el que s'han realitzat els experiments de generació de segon harmònic format d'esferes de poliestirè cobertes amb etanol CV.

Les imatges fetes per SEM (*Scanning Electron Microscope*) d'una mostra preparada sota les mateixes condicions que la utilitzada en l'experiment ens mostren les característiques de l'òpal utilitzat, Fig. 6. Com es pot apreciar a la imatge de la dreta, l'òpal utilitzat està format per 5 plans d'esferes ordenades en una xarxa fcc en configuració de màxim empaquetament.



**Fig. 6** Imatges de SEM d'un òpal fet d'esferes de poliestirè de 399 nm de diàmetre la superfície de les quals s'ha modificat enllaçant-hi etanol CV com a colorant orgànic no lineal.

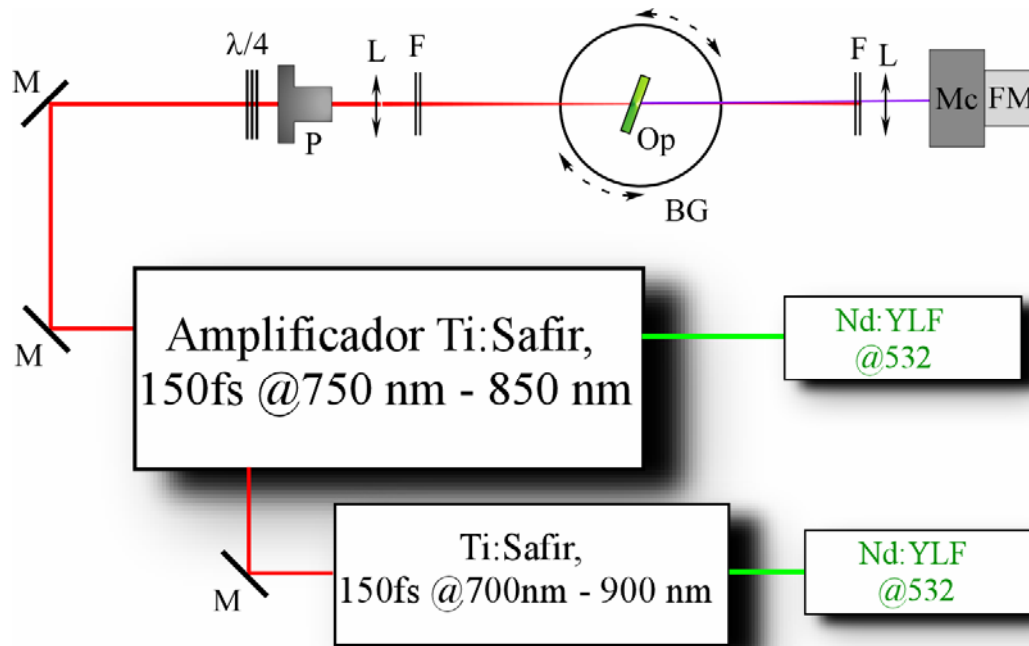
Previ a les mesures de generació de segon harmònic, val la pena fer una mesura de l'espectre de reflexió de l'òpal fabricat per l'experiment, per tal de veure'n les seves característiques reals i comprovar si, a la zona de l'espectre que es pot cobrir amb el làser de Ti:Safir, apareixen aquestes bandes altes on es pretén veure un increment de la generació de segon harmònic. Amb l'ajuda d'un espectrofotòmetre s'ha pres la mesura en reflexió de la mostra que es pot veure a la Fig. 7. El pic de reflexió més intens que s'observa proper als 800 nm, correspon a la reflexió de la primera banda de Bragg. A 410 nm apareix un segon pic que correspon a la primera de les bandes altes, entre mig d'aquests dos pics de reflexió es poden apreciar les típiques oscil·lacions presents entre la primera i la segona banda quan es tracta d'una estructura formada per pocs plans. Per sota de 400 nm apareixen tot un seguit de pics que corresponen a les diferents bandes que s'obren a energies cada vegada més altes.



**Fig. 7** Espectre de reflexió de l'òpal utilitzat en les mesures de generació de segon harmònic.

L'amplificador del làser de Ti:Safir permet que la longitud d'ona emesa pel làser es pugui sintonitzar en un rang que va des de els 750 nm fins als 850 nm. Si es bombeja la mostra amb longituds d'ona dins d'aquest rang, la longitud d'ona corresponent a la freqüència doble de la llum generada en el procés de segon harmònic caurà dins de la zona de freqüències on s'obren les bandes altes per aquesta estructura. Per aquell valor de la longitud d'ona tal que la freqüència de la senyal de segon harmònic s'acobli a una d'aquestes bandes, s'hauria d'observar un pic en la senyal de segon harmònic generada.

El muntatge experimental necessari per a fer les mesures de segon harmònic és molt similar al que s'ha utilitzat en el cas dels experiments amb cristalls col·loïdals. La principal diferència és que, en aquest cas, com que la freqüència de bombeig no és constant el sistema de detecció ens ha de permetre discriminar en cada cas la longitud d'ona corresponent al segon harmònic, a tal efecte es col·loca un monocromador davant del fotomultiplicador utilitzat per detectar-ne la senyal, com es pot apreciar al dibuix de la Fig. 8

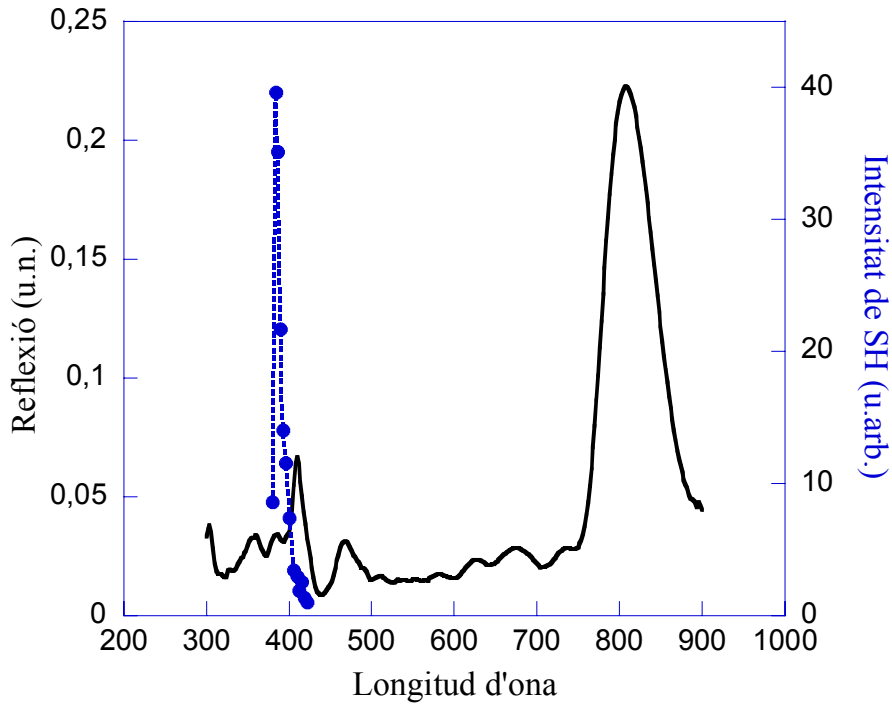


**Fig. 8** Muntatge experimental utilitzat per a la detecció de la generació de segon harmònic per transmissió en un òpal. M: Miralls,  $\lambda/4$ : làmina quart d'ona, P: Polaritzador, L: Lent convergent, F<sub>1</sub>: Filtre d'absorció per al visible, F<sub>2</sub>: Filtre d'absorció per a l'infraroig, FI: Filtre interferencial, Mc: Monocromador, FM: Fotomultiplicador, CC: Cristall col·loidal, BG: Base giratòria.

A la Fig. 9, en color blau s'hi poden veure representades les mesures d'intensitat de la generació de segon harmònic en funció de la longitud d'ona, juntament amb la corba de reflexió lineal de l'estructura representada en color negre. La mesura de segon harmònic s'ha fet amb la llum del camp fonamental polaritzada en mode TM, mentre que la llum generada s'ha mesurat sense discriminar-ne la seva polarització. S'ha escollit aquesta combinació ja que com s'ha pogut veure, en un procés de generació en superfície és la que ens garanteix una senyal no nul·la<sup>14</sup>. Per al cas de la corba de segon harmònic la longitud d'ona és la que correspon a la senyal generada, és a dir, a la meitat de la longitud d'ona de bombeig.

S'observa com a la zona corresponent a les bandes altes apareix un pic en la intensitat de segon harmònic generada, concretament a 384 nm, és a dir quan la mostra es bombeja amb un pols de 768 nm. Aquest pic hauria d'estar situat al llindar d'una de les bandes altes, on és d'esperar que la velocitat de grup dins de l'estructura sigui molt baixa, però l'espectre de reflexió no és prou clar com per ser capaços de poder associar

correctament el pic a una banda en concret. El fet d'utilitzar com a bombeig polsos tant curts te l'avantatge de poder disposar d'una gran energia de pic, en aquest cas amb una font sintonitzable, però d'altra banda hi ha el problema de que els polsos tenen una amplada espectral força gran, en aquest cas de 12 nm, i aquest fet fa que sigui impossible poder saber amb exactitud a quina banda s'està acoblant la llum generada.



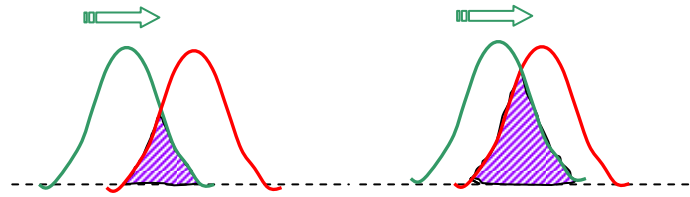
**Fig. 9** Intensitat de segon harmònic generada (blau) en funció de la longitud d'ona. En negre la reflexió lineal de l'estructura.

### 3. Determinació de l'eixamplament d'un pols de llum per convolució

Com que l'efecte de l'increment de generació de segon harmònic observat en la Fig. 9 ha d'estar lligat a una dràstica disminució de la velocitat de grup, i sabent que els canvis en el diagrama de bandes que hi ha entre una mostra real de pocs plans i el càlcul fet per una estructura infinita fan impossible poder associar el pic observat en generació de segon harmònic a una de les bandes de l'estructura, una manera de poder associar el pic a l'efecte de la velocitat de grup anòmala és poder fer una mesura d'aquesta velocitat.

Per tal de veure els efectes de la disminució de la velocitat de grup, s'han fet mesures temporals de la transmissió lineal d'un pols de llum a diferents freqüències utilitzant la tècnica de la autocorrelació. Si per alguna d'aquestes freqüències es produeix un acoblament al llinard d'una de les bandes altes, i conseqüentment una disminució de la seva velocitat de propagació dins de l'estructura, s'hauria de poder apreciar un eixamplament del pols de llum.

Aquesta tècnica, que ja es va demostrar eficaç fa pocs anys al ser utilitzada per a mesurar l'efecte sobre la deformació d'un pols de llum quan aquest era transmès a través d'un cristall col·loïdal de 500  $\mu\text{m}$  de gruix en una direcció corresponent al llinard de la banda de Bragg<sup>15</sup>, consisteix en mesurar el perfil temporal d'un pols de llum a base de fer-lo interaccionar amb ell mateix damunt d'un material no lineal. El que es fa és separar el pols de llum en dos camins òptics diferents i fer-los passar per dos braços d'un interferòmetre. Mentre que un dels camins òptics es deixa fix, l'altre té un recorregut variable, de manera que la interacció damunt del material no lineal no serà sempre amb els dos polsos completament solapats, i la intensitat de la senyal generada per la interacció no lineal dependrà d'aquest solapament. Mesurant la intensitat d'aquesta senyal, mentre es fa variar la posició d'un pols respecte de l'altre, es va generant el perfil de la convolució dels dos polsos de llum, Fig. 10.



**Fig. 10** Convolució de dos polsos de llum. L'energia generada pel solapament dels dos polsos de llum serà proporcional a l'àrea ratllada.

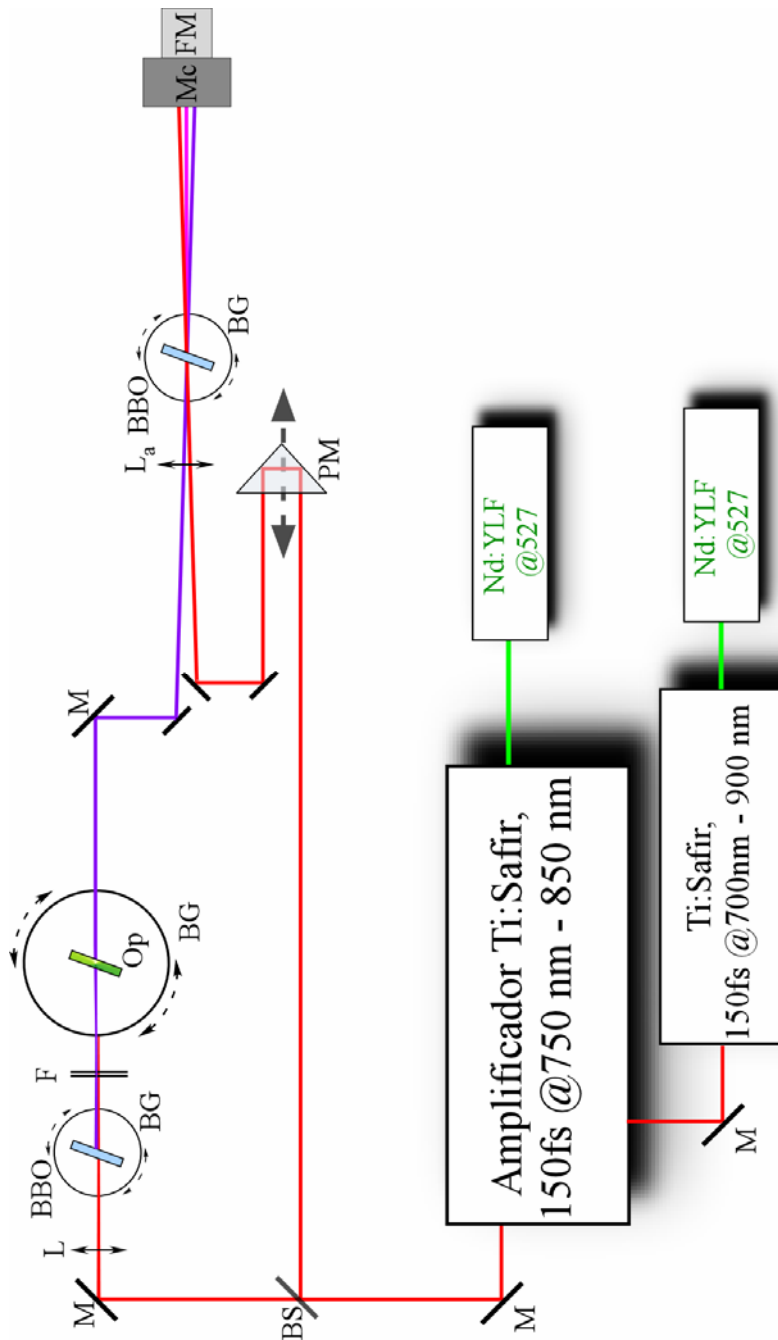
### 3.1. Mesura de l'eixamplament del pols

Per tal de dur a la pràctica aquestes mesures en el cas d'un pols de llum que és transmès a través de l'òpal, s'utilitza la mateixa font amb la que s'ha dut a terme l'experiment de generació de segon harmònic, és a dir polsos de 150 fs provinents del làser amplificat de Ti:Safir. En aquest cas, el pols de llum que s'ha de veure modificat al transmetre's pel cristall fotònic haurà de tenir la longitud d'ona adequada per a poder veure l'efecte de les bandes altes i, per tal de poder identificar a on es produeix l'efecte de la disminució de la velocitat de grup, és necessari poder anar variant la longitud d'ona d'aquest pols.

En primer lloc el que fem és, utilitzant un cristall no lineal de BBO de 200  $\mu\text{m}$  de gruix, es dobla la freqüència de la llum que passa pel braç fix, aquell en el que hi ha la mostra, per tal d'incidir-hi amb la freqüència que correspondrà a la part de l'espectre on apareix el pic de generació de segon harmònic. Aquest pols de llum, degudament col·limat i polaritzat, es fa incidir sobre la mostra en les mateixes condicions d'angle d'incidència que en l'experiment de generació de segon harmònic. La llum transmesa a través del cristall es superposa, amb la llum que ve directa del làser, damunt d'un altre cristall de BBO. Mentre els camins òptics dels dos polsos de llum coincideixin, el cristall de BBO, degudament alineat, ens generarà llum a la freqüència corresponent a la suma dels dos polsos de llum, i variant el camí òptic d'un d'ells, en aquest cas el del pols fonamental, s'anirà generant la convolució dels dos polsos de llum.



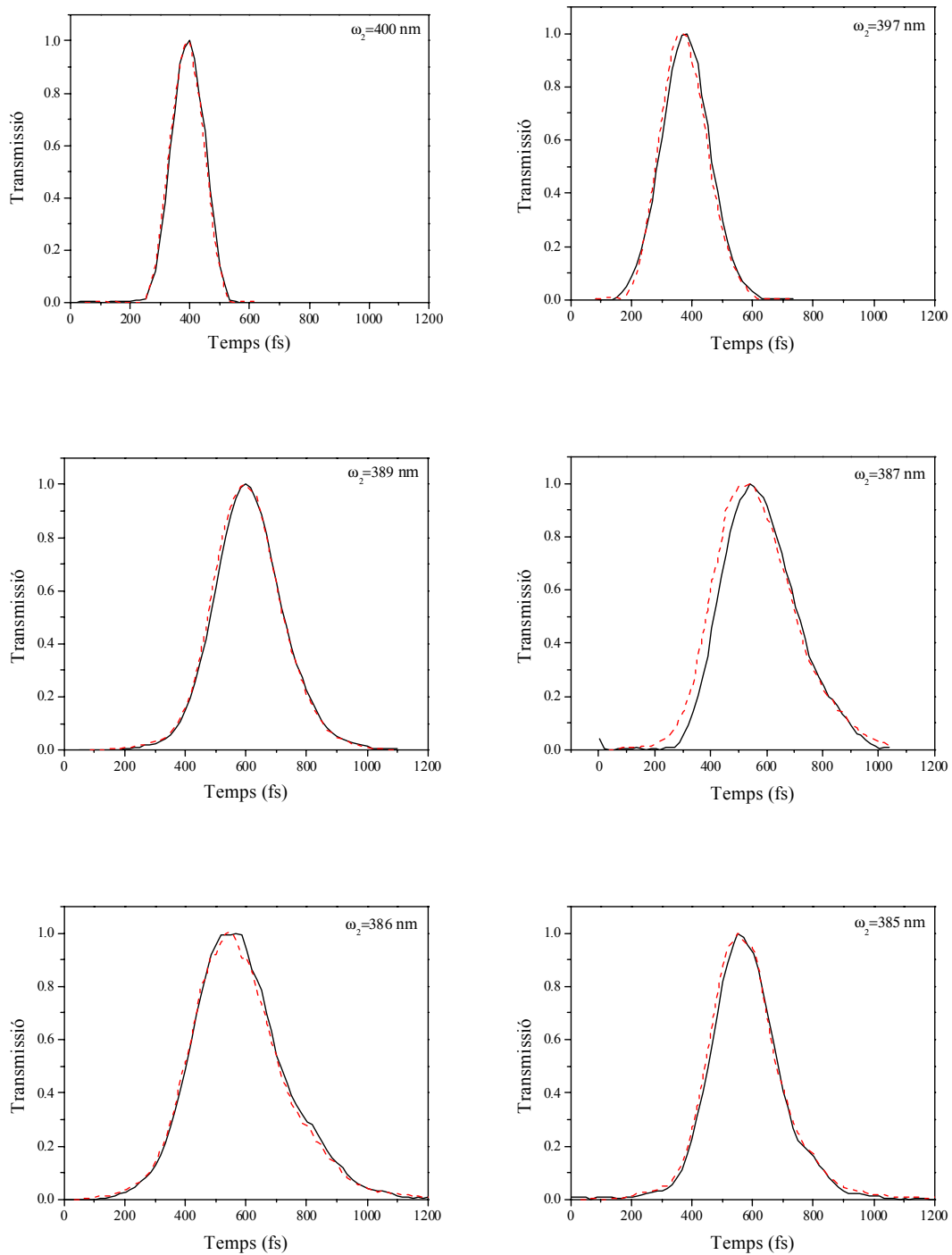
A la Fig. 11 es pot veure un esquema del muntatge experimental, on cal destacar-hi el fet de que la suma del pols doblat, que passa per la mostra, i el pols de freqüència fonamental, és fa utilitzant una interacció no col·lineal. Això és així ja que aquesta suma donarà lloc a longituds d'ona molt curtes, en un rang d'entre els 283 nm i els 250 nm, aïllar aquestes senyals de la resta de longituds d'ona per tal de poder-les detectar netament és complicat, fins i tot fent us d'un monocromador. Fent que la interacció sigui no col·lineal, ens assegurem que la senyal generada per suma està espacialment separada dels polsos de llum que la generen, facilitant-ne molt la detecció. L'angle d'aquesta interacció ha de ser el més petit possible, per tal de que les variacions que s'hauran d'anar fent en la posició del cristall de BBO cada vegada que es canvia la longitud d'ona de la mesura siguin mínimes i sigui, relativament senzill, tornar a trobar les condicions òptimes per les quals es pot dur a terme el procés de suma de freqüències dins del cristall no lineal.



**Fig. 11** Muntatge experimental utilitzat per a la convolució de dos polsos de femtosegons. M: Miralls,  $\lambda/4$ : làmina quart d'ona, P: Polaritzador, L: Lent convergent, F<sub>1</sub>: Filtre d'absorció per al visible, F<sub>2</sub>: Filtre d'absorció per a l'infraroig, FI: Filtre interferencial, Mc: Monocromador, FM: Fotomultiplicador, CC: Cristall col·loidal, BG: Base giratòria.

Al anar variant la longitud d'ona del Ti:Sapire amplificat, el perfil temporal del pols canvia; dins de l'amplificador el pols s'estira temporalment, després s'amplifica i finalment es comprimeix, tot plegat fa que sigui complicat aconseguir que els polsos a diferents longituds d'ona tinguin la mateixa amplada temporal. A continuació, Fig. 12,

es mostren les mesures fetes sobre l'eixamplament del pols a diferents longituds d'ona. Les corbes en vermell representen el perfil temporal del pols quan aquest s'ha transmès a través de l'òpal, per tal de poder-les comparar adequadament en negre s'han representat les mesures quan el pols de llum passa només a través d'un substrat de vidre de les mateixes característiques que l'utilitzat per a fer-hi créixer el cristall fotònic.



**Fig. 12** Mesures de l'eixamplament del pols a diferents longituds d'ona. En vermell i discontinu, perfil del pols al transmetre's a través de l'òpal. En negre quan el pols passa per un substrat de vidre.

Tot i que sembla que quan la longitud d'ona del pols és de 387 nm aquest s'allarga una mica, la resolució que s'aconsegueix amb aquest mètode, i el tipus de polsos que s'estan fent servir, no és suficientment bona com per concloure'n que realment hi ha un efecte important de disminució de la velocitat de grup. Entre d'altres factors cal tenir en compte que l'amplada espectral d'aquests polsos, 12 nm, fa que només part de l'energia del pols pugui arribar a veure els efectes provocats per la dispersió al llindar de la corresponent banda prohibida.

El que si que es pot afirmar, tal i com s'ha vist reflectit en les mesures representades a la Fig. 9, és que hi ha un clar increment de la generació de segon harmònic quan l'òpal es bombeja amb un pols de llum centrat als 768 nm , i que per tant l'efecte de la velocitat de grup anòmala que es dona quan estem acoblats a una d'aquestes bandes altes provoca una major interacció entre els camps òptics implicats en el procés no lineal. Malgrat tot, amb les mesures temporals fetes no és possible associar de manera precisa aquest increment de l'eficiència en la generació de segon harmònic a una de les bandes que es veuen al mesurar la reflectivitat de l'estructura.

## 4. Referències.

- <sup>1</sup> J. Martorell and N.M. Lawandy, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 1877 (1990).
- <sup>2</sup> S. John and J. Wang, *Phys. Rev. B*, **43**, 12772 (1991).
- <sup>3</sup> Capítol II, secció 2.5 “El mecanisme d’ajust de les fases en els cristalls fotònics”.
- <sup>4</sup> M. Galli, D. Bajoni, F. Marabelli, L.C. Andreani, L. Pavesi and G. Pucker, *Phys. Rev. B*, **69**, 115107 (2004).
- <sup>5</sup> J.F. Galisteo-López, M. Galli, M. Patrini, A. Balestreri, L.C. Andreani and C. López, *Phys. Rev. B*, **73**, 125103 (2006).
- <sup>6</sup> K. Sakoda, *Opt. Express*, **4**, 167-176 (1999).
- <sup>7</sup> K. Sakoda and K. Ohtaka, *Phys. Rev. B*, **54**, 5742 (1996).
- <sup>8</sup> K. Sakoda, *Opt. Express*, **4**, 167 (1999).
- <sup>9</sup> J.P. Dowling, M. Scalora, M.J. Bloemer and C.M. Bowden, *J. Appl. Phys.*, **75**, 1896 (1994).
- <sup>10</sup> Figura extreta de l’article de la referència 8.
- <sup>11</sup> Diagrama de bandes facilitat pel Dr. Hernán Míguez del grup de Solidos Coloidales y Materiales Fotónicos del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, CSIC.
- <sup>12</sup> L.A. Villaescusa, A. Mihi, I. Rodríguez, A.E. Garcia-Bennett and H. Míguez, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 19643 (2005).
- <sup>13</sup> Les mostres utilitzades per aquests experiments s’han preparat amb la col·laboració del Dr. Hernán Míguez del grup de materials del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, CSIC.
- <sup>14</sup> Veure el capítol III.
- <sup>15</sup> M. Botey, M. Maymó, R. Vilaseca and J. Martorell Digest og CLEO Europe 2001.

## CONCLUSIONS GENERALS

En aquesta tesi s'ha realitzat un estudi exhaustiu de diferents tipus d'interaccions paramètriques no lineals en materials amb una nanoestructuració ordenada. Concretament s'han presentat resultats pel que fa a l'estudi de la generació de segon harmònic, tant en el cas de cristalls fotònics col·loïdals com en el cas dels òpals. Totes dues estructures s'han fabricat fent ús de nanoesferes de poliestirè la superfície de les quals s'ha cobert, mitjançant un enllaç químic, amb un cromòfor no lineal. En el cas dels cristalls col·loïdals, també s'ha dut a terme l'estudi teòric de la suma de freqüències contrapropagants així com la generació de tercer harmònic.

En el cas de la generació de segon harmònic en cristalls col·loïdals, mesures d'aquesta generació en funció de la polarització han demostrat, per primer cop, que l'origen d'aquesta generació prové exclusivament d'un procés que té lloc a les superfícies de les esferes de poliestirè, i que juntament amb el mecanisme d'ajust de les fases proporcionat per la nanoestructuració ordenada del material, fa possible una conversió eficient de l'energia. A la vegada s'ha desenvolupat un model teòric que, per primer cop, ens permet descriure amb precisió com està col·locat aquest material no lineal dipositat a la superfície de les nanoesferes. El model permet determinar quines són les components del tensor de susceptibilitat no lineal que defineixen al dipol, i ens possibilita fer el càlcul de la generació de segon harmònic en funció de la polarització dels camps incidents. S'ha pogut comprovar com els resultats aconseguits amb el model desenvolupat ajusten amb molta precisió amb les mesures experimentals que es realitzen amb els cristalls col·loïdals no lineals.

La incorporació d'una tècnica per a enllaçar químicament un cromòfor no lineal a la superfície de les esferes de poliestirè, s'ha mostrat com a una de les claus que ens ha permès incrementar fins a  $10^6$  vegades l'eficiència de la generació de segon harmònic en els cristalls col·loïdals. De fet, la configuració proposada pot ser aplicada a un ampli ventall de materials orgànics diferents que a nivell molecular exhibeixin bones propietats

òptiques no lineals, obrint enormement el ventall de possibilitats. Aquest increment en la eficiència del procés no lineal és tal que, un procés inicialment detectable només amb l'ajuda de fotomultiplicadors de gran sensibilitat, actualment és visible a ull nu.

L'estudi de processos paramètrics en aquest tipus d'estructures s'ha ampliat també a d'altres interaccions. S'ha demostrat, a nivell teòric, que fent ús d'un cristall fotònic col·loïdal és possible dur a terme una suma de freqüències contrapropagants. En aquest cas, malgrat que el mecanisme d'ajust de les fases proporcionat pels cristalls fotònics pot ser insuficient per a compensar la gran diferència de fases que es produeix, el fet de que el procés no lineal sigui una interacció de superfície, juntament amb l'efecte de localització del camp que s'obté per certes freqüències en un cristall fotònic, permet obtenir pics de màxima conversió en aquelles direccions on la periodicitat del cristall ajuda a compensar la dispersió produïda pel material.

Experimentalment s'ha pogut comprovar que les característiques dels cristalls fotònics col·loïdals també són adequades per a possibilitar els processos de generació de tercer harmònic, i que l'ús de porfirines dissoltes en l'aigua que envolta les nanoesferes de poliestirè en suspensió, ajuda a incrementar l'eficiència del procés de tercer ordre.

Ja per acabar, s'ha estudiat com els efectes produïts sobre la velocitat de grup a les bandes altes d'un òpal, poden ser aprofitats per a incrementar la generació de segon harmònic en una estructura centrosimètrica com és el cas d'una ordenació de nanoesferes de poliestirè en una xarxa fcc empaquetada. Experimentalment s'ha demostrat que quan la freqüència del camp generat es troba prop d'una d'aquestes bandes, l'eficiència de la conversió augmenta notablement, fent evident que el major temps d'interacció entre el camp i l'estructura produït provocat per la disminució de la velocitat de grup, és responsable d'aquest increment.

## APÈNDIX I.

### Síntesi del cromòfor no lineal.

La preparació del derivat del CV utilitzat per a ser enllaçat a la superfície de les nanoesferes de poliestirè es fa seguint mètodes ja descrits en la literatura<sup>1,2</sup>, que són adequats per la síntesi del CV comercial en la seva forma leuco (Fig. 1). En aquest cas es parteix d'una reacció de condensació entre la dimetilanilina i el seu corresponent carbinol, donant lloc a la forma leuco del CV. Una posterior oxidació del compost porta a l'obtenció del CV en la seva forma més comú.

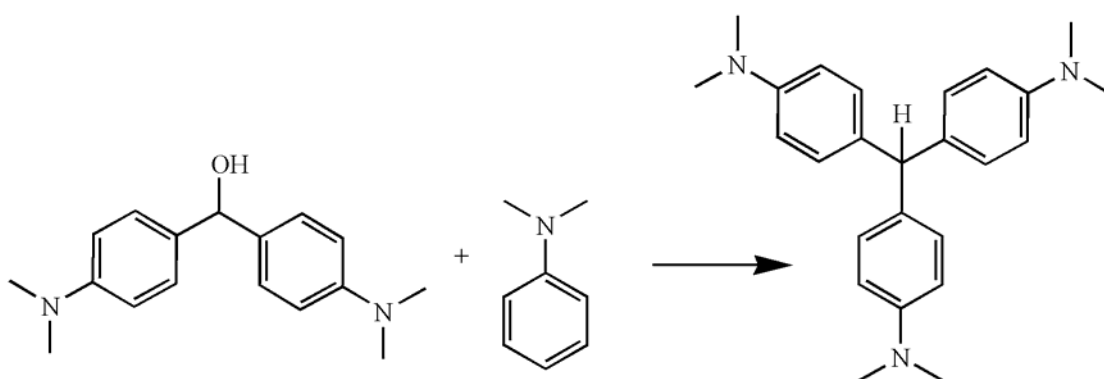


Fig. 1 Representació esquemàtica de la síntesi del Cristall Violeta en la seva forma leuco.

Per tal de poder disposar d'un derivat del CV adequat a les nostres necessitats, és a dir que la molècula resultant disposi d'un grup funcional apte per a poder realitzar l'enllaç entre el colorant i la nanoesfera, podem partir d'un procés de síntesi similar. En aquest apèndix s'expliquen esquemàticament les particularitats que s'han de tindre en compte per tal de disposar d'una molècula de CV que posteriorment pugui ser enllaçada a la superfície de les nanoesferes de poliestirè.

En aquesta cas que ens interessa es comença la síntesi substituint la dimetilanilina per una anilina similar però que disposi, en el seu extrem, d'un grup funcional que posteriorment permetrà fer l'enllaç a la superfície de la nanoesfera de poliestirè. Comercialment existeixen diverses anilines que compleixen amb els requisits necessaris, d'entre elles s'ha utilitzat la 2-(N-fenil-N-metil)aminoetanol que es pot veure representada a la Fig. 2.



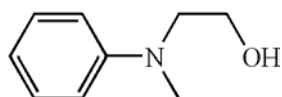


Fig. 2 2-(N-Fenil-N-metil)aminoetanol

Amb aquesta molècula serà possible dur a terme la formació d'un enllaç èster entre el grup hidroxil present a l'extrem de l'anilina i el grup carboxílic present a la superfície de la nanoesfera. D'altra banda, l'estructura del CV modificat difereix molt poc del CV convencional i les seves propietats òptiques i electròniques pràcticament no es veuen afectades. A la Fig. 3, es pot veure representada la molècula de cristall violeta convenientment modificada per a poder ser utilitzada amb la finalitat d'enllaçar-la covalentment amb el grup carboxilat present a la superfície de les nanoesferes de poliestirè.

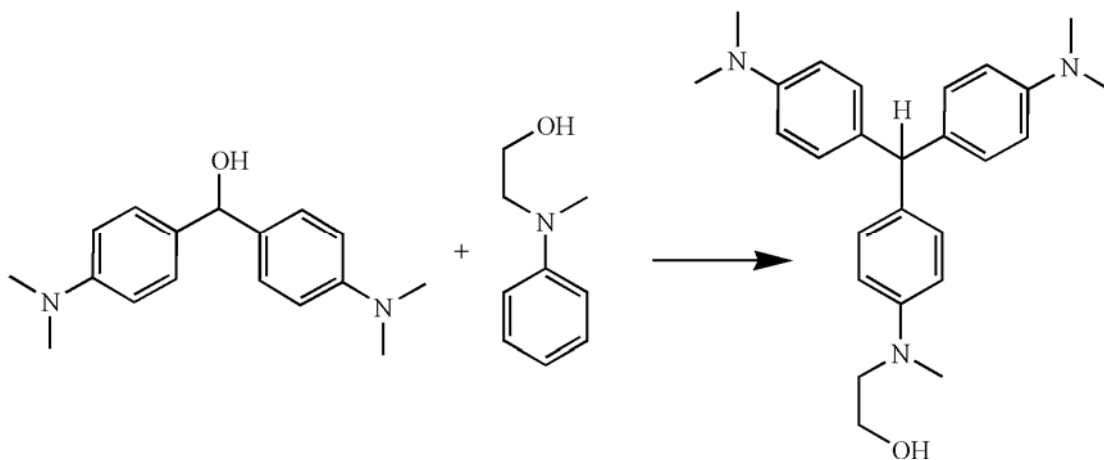


Fig. 3 Representació esquemàtica de la síntesi de la forma leuco de l'etanol CV per poder ser enllaçat a les nanoesferes de poliestirè.

Un cop obtingut i purificat el producte, per tal d'obtenir la forma final del cromòfor desitjat es procedeix a l'oxidació del mateix utilitzant el p-cloranil en excés com a agent oxidant, aquest procés d'oxidació es pot veure esquematitzat a la Fig. 4

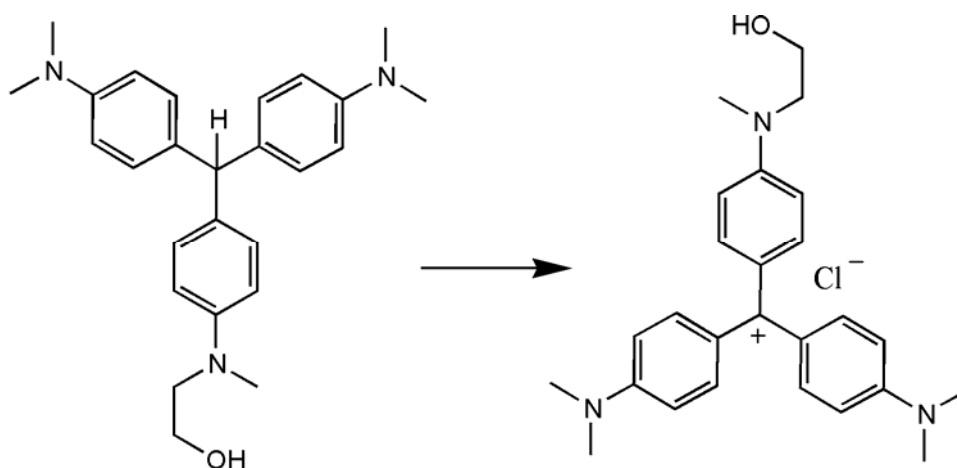


Fig. 4 Oxidació de la forma leuco del CV modificat i cromòfor final.

. El rendiment global que s'obté de les diverses reaccions necessàries per a dur a terme tot el procés és més aviat moderat degut, bàsicament, a problemes en la purificació de la molècula obtinguda<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> H. J. Schneider, T. Schiestel, P. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7698.

<sup>2</sup> C. D. Richtie, W. F. Sager, E. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2349.

<sup>3</sup> Tots els detalls químics del procés d'obtenció de CV modificat es poden trobar a la tesi doctoral realitzada al departament de Química Orgànica de la Universitat de Barcelona, "Síntesis de acridinas y derivados y su aplicación en nuevos materiales orgánicos de interés tecnológico" d'Albert Molinos Gómez.



## APÈNDIX II.

### **Preparació dels cristalls col·loïdals de nanoesferes de poliestirè.**

Per tal de dur a terme la cristal·lització d'una suspensió col·loïdal de nanoesferes de poliestirè cal extreure els ions en suspensió que queden en el col·loide. Mitjançant l'ús d'una resina d'intercanvi iònic, els ions que apantallen les càrregues negatives dels grups sulfats de la superfície es difonen cap a la resina d'intercanvi; aleshores, el rang d'interacció de la força colombiana entre esferes augmenta, forçant una autoorganització de les nanoesferes en una ordenació fcc<sup>1</sup>.

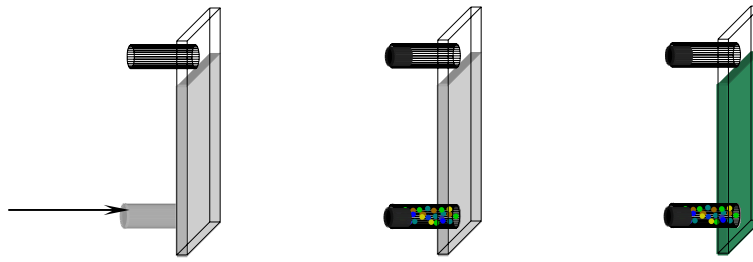
Com s'ha comentat amb anterioritat, un dels factors que influeix en el paràmetre de xarxa del cristall col·loïdal és la fracció volumètrica de la suspensió de nanoesferes, és a dir la densitat d'aquestes en la suspensió aquosa. Tenint en compte que els cristalls es fan créixer a l'interior d'una cubeta de vidre, és a dir en un volum fix, controlant aquesta fracció volumètrica podem incidir directament en la distància entre plans que presentarà l'estructura cristal·lina un cop estabilitzada la suspensió del col·loide. Variar la fracció volumètrica de la suspensió col·loïdal és relativament senzill, ja que només cal partir d'una suspensió amb una densitat més elevada de la necessària i afegir-hi, de manera controlada, petits volums d'aigua fins a tenir-ne la concentració desitjada.

A tal efecte, abans de procedir al creixement d'un cristall col·loïdal amb suficient qualitat com per poder realitzar els experiments desitjats d'interacció no lineal, es fan créixer cristalls de prova a l'interior d'una cubeta de vidre circular de 0.2 mm de gruix consistent en dos discs de vidre muntats en un suport adequat. En aquests casos el que s'ha fet és una cristal·lització ràpida de la suspensió col·loïdal posant directament en contacte la resina d'intercanvi iònic amb tot el volum de làtex a cristal·litzar. A base de realitzar cristalls amb diferents concentracions de làtex, la fracció volumètrica s'ajusta fins que es pot observar la banda de difracció de Bragg de l'estructura cristal·lina que en

resulta a la posició més adequada per a poder obtenir la millor eficiència en el procés de generació de segon harmònic<sup>2</sup>.

Un cop determinada la concentració adequada, es procedeix a una cristal·lització més lenta per tal d'obtenir cristalls més grans, en superfície, i de més qualitat. A tal efecte interessa que la suspensió col·loïdal no cristal·litzi tota de cop, si no que els plans cristal·lins es vagin formant poca poc per tal d'assegurar que l'estructura final sigui el més regular possible i amb el mínim de defectes. La millor manera d'aconseguir això és evitar que la resina d'intercanvi iònic entri en contacte directe amb tota la solució de làtex, ja que de ser així els plans cristal·lins comencen a formar-se indistintament des de diferents punts, donant lloc a possibles dislocacions en la xarxa ordenada. Una cristal·lització lenta, evidentment allarga el procés d'obtenció de les mostres, però d'altra banda assegura cristalls de molta més qualitat, necessaris alhora de dur-hi a terme les mesures experimentals.

Com a recipient per a créixer-hi els cristalls s'utilitza una cubeta típica d'espectroscòpia de flux, de 30 x 10 x 0.2 mm, la cubeta s'omple amb les nanoesferes de poliestirè i en un dels seus extrems s'hi posa la resina d'intercanvi iònic, de manera que el contacte directe entre la resina i la suspensió desordenada de nanoesferes de poliestirè es dona només en una àrea molt petita a la part inferior de la cubeta. Un cop convenientment tancades les entrades de la cubeta, per tal d'evitar-ne l'evaporació del solvent, en aquest cas aigua, de la suspensió col·loïdal, es deixa reposar la cubeta en posició vertical durant uns 10 dies aproximadament, poc a poc s'observa la formació d'una estructura cristal·lina tan gruixuda com la pròpia cubeta.



**Fig. 1** Procés de creixement d'un cristall fotònic col·loïdal a l'interior d'una cubeta de vidre.

La ordenació final de l'estructura dependrà de la concentració de la solució inicial de nanoesferes de poliestirè<sup>1</sup>, amb les concentracions a les que cal treballar per obtenir cristalls fotònics adequats per treballar amb la part visible de l'espectre la ordenació d'aquestes estructures acostuma a ser una fcc amb els plans (111) de la xarxa orientats paral·lelament a les cares de la cubeta

---

<sup>1</sup> R. J. Carlson and S. A. Asher, *Appl. Spectroscopy* **38**, 297-304 (1984).

<sup>2</sup> J. Trull, J. Martorell, R. Vilaseca, *J. Opt. Soc. Am. B.* **1998**, 15, 2581.



## LLISTA DE PUBLICACIONS.

### Publicacions a revistes internacionals

Alberto Molinos –Gómez, Marc Maymó, Xavier Vidal, Jordi Martorell, Dolors Velasco and Francisco López Calahorra, “Synthesis of Colloidal Photonic Crystals with High Nonlinear Optical Performance. Towards Efficient Second-Harmonic Generation with Centrosymmetric Structures”, acceptat a *Advance Materials* (2007).

Marc Maymó, Jordi Martorell, Alberto Molinos-Gómez and Francisco López Calahorra, “Visible second-harmonic Light generated from a self-organized centrosymmetric lattice of nanospheres”, *Optics Express*, **14**, 2864 (2006).

Muriel Botey, Marc Maymó and Jordi Martorell, “Band-structure determination for finite 3D photonic crystals”, *App. Phys. Lett.*, **81**, 277 (2005).

Alberto Molinos-Gómez, Xavier Vidal, Marc Maymó, Jordi Martorell and Francisco López Calahorra, “Tautomeric enhancement of the hyperpolarizability in new acridine-benzothiazolylamine based NLO chromophores”, *Tetrahedron*, **61**, 9075 (2005).

Muriel Botey, Marc Maymó, D. Biallo and Jordi Martorell, “Photon Lifetime at the Inner Band Edges of a 3-D Photonic Crystal”, *Laser Physics*, **14**, 643 (2004).

### Participacions en congressos.

Marc Maymó, Alberto Molinos-Gómez, Agustín Mihi, Hernán Míguez and Jordi Martorell, “ *High band anomalous group velocity dispersion for the enhancement of the*



*nonlinear interaction*” - Pòster. CLEO-Conference on Lasers and Electro-Optics/Europe 2007. Publicat a Conference Digest published by the European Physical Society,(2007).

Jordi Martorel, Xavier Vidal, Marc Maymó, Sergio Di Finizio, Albet Molinos-Gómez, Muriel Botey, and J.L. Domínguez-Juárez, “*Nonlinear Generation of Light in Random Structures*” – Conferència Invitada. 8th Internacional Conference on Transparent Optical Networks - 5th European Symposium on Photonic Crystals (2006). Publicat a ICTON 2006 Conference Proceedings (1.4244.0235.2).

Marc Maymó, Albet Molinos-Gómez, Xavier Vidal, Muriel Botey, Sergio Di Finizio, J.L. Domínguez-Juárez, Francisco López-Calahorra and Jordi Martorell, “*Second Order Nonlinear Processes in Photonic Crystals*” – Conferència Invitada. 7th Internacional Conference on Transparent Optical Networks - 4th European Symposium on Photonic Crystals (2006). Publicat a ICTON 2006 Conference Proceedings (0-7803-9236-1).

Marc Maymó, Albet Molinos-Gómez, Francisco López-Calahorra and Jordi Martorell, “Efficient Second Order Counter-propagating Parametric Processes in Centrosymmetric Materials” – Pòster. PECS VI. International Symposium on Photonic and Electromagnetic Crystal Structures. (2005).

Marc Maymó, Jordi Martorell, Albert Molinos, Francisco López-Calahorra, “*A novel configuration for parametric processes in 3D photonic crystals*” – Pòster. Trobades Científiques de la Mediterrània. Fotònica: ciència i tecnologia de la llum. Publicat a XX Trobades Científiques de la Mediterrània, societat Catalana de Física. (2004).

Muriel Botey, Marc Maymó, Jordi Martorell, “*A novel configuration for parametric processes in 3D photonic crystals*” – Pòster. Trobades Científiques de la Mediterrània. Fotònica: ciència i tecnologia de la llum. Publicat a XX Trobades Científiques de la Mediterrània, societat Catalana de Física. (2004).

Marc Maymó, Jordi Martorell, Albert Molinos, Francisco López-Calahorra “*Covalent binding of organic cromophores at the inner interfaces of a 3-dimensional photonic crystal*” – Pòster. 13th International Laser Physics Workshop. Publicat a 13th International Laser Physics Workshop. Book of Abstracts. (2004).

Jordi Martorell, Marc Maymó, Sergio Di Finizio, Xavier Vidal, Muriel Botey, “*Counterpropagating nonlinear interaction in photonic structures*” – Conferència Invitada. International Workshop: Photonic and Electronic Materials. Publicat a Scientific material and workshop abstracts (2004).

Marc Maymó, Xavier Vidal, Jordi Martorell, O.Ramírez-Gutierrez and J.M.Ribó, “*Phase Matched Third Harmonic Generation in 3D Photonic Crystal*” – Oral. CLEO/Europe-EQEC (2003). Publicat a Conference Digest published by the European Physical Society (2003).

Jordi Martorell, Marc Maymó, “*Optical parametric oscillation in 3-dimensional photonic crystals*” – Oral. Conference on Lasers and Electro-Optics/Europe 2003. Publicat a Conference Digest published by the European Physical Society,(2003).

Jordi Martorell, Muriel Botey, Marc Maymó “*Linear and Nonlinear Interactions in Photonic Crystals*” – Oral. XVII Trobades Científiques de la Mediterrània. Nanotecnologies: Materials, Estructures i les seves aplicacions. Publicat a XVII Trobades Científiques de la Mediterrània. Societat Catalana de Física (2001).

Jordi Martorell, Crina Cojocar, Muriel Botey, Marc Maymó, Ramon Vilaseca, Josep Trull “*Nonlinearities in Microstructures*” – Oral. CLEO-Conference on Lasers and Electro-Optics/Europe 2001. Publicat a Conference Digest published by the European Physical Society,(2001).

Muriel Botey, Marc Maymó, Ramon Vilaseca, Jordi Martorell, “*Temporal Response of Light Propagation in 3-Dimensional Photonic Crystals*” – Póster. Conference on Lasers and Electro-Optics/Europe 2001. Publicat a Conference Digest published by the European Physical Society,(2001).