



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

**“Propiedades ópticas de Nanopartículas
metálicas”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

ANA LILIA GONZÁLEZ RONQUILLO

DIRECTORA DE TESIS: DRA. ANA CECILIA NOGUEZ GARRIDO

MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL: DR. IGNACIO L. GARZÓN SOSA

MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL: DRA. ALICIA OLIVER GUTIÉRREZ



posgrado en ciencias físicas
u n a m

MÉXICO, D.F. , OCTUBRE DE 2007.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mis tres grandes amores:

A Leo, mi hijo,

A Victor, mi esposo,

A Isabel, mi madre.

D e d i c a t o r i a

Esta tesis la dedico, con mucho cariño, a todos aquellos que contribuyeron en diferente medida y sentido en mis estudios de doctorado.

A aquellos que hicieron posible mi superación académica, mis profesores durante el posgrado. De manera muy especial, dedicada a Ceci por compartir sus conocimientos conmigo.

A quienes siempre me apoyaron con palabras de aliento, confianza y solidaridad. Mi esposo y toda mi familia materna. De manera muy especial, a mi suegra y tía Martha, por cuidar de Leo para que yo pudiera culminar mis estudios. A Gloria, por abrirme las puertas de su casa y su confianza.

A mis amigos, con los que compartí diferentes etapas durante mis estudios de doctorado. En memoria de los momentos que siempre llevaré en mi corazón, algunos muy gratos como las comidas y bailes de fin de año del posgrado, otros bastante estresantes, como la época de preparar exámenes predoctorales y generales. Con cariño, a un amigo muy especial Francisco J. Hernández, mejor conocido como “el Don” o “el Pancho”. A Pamela Mollinedo y Araceli Ibañez alias “la chamina”, dos amigas incondicionales en las buenas y en las malas. A Carlos Avendaño, Guerda, Jorge, las “comadres” Paola y Lizette, Marce y su esposo, por su amistad sincera. A Ali, Ariadna e Hidalgo, en recuerdo de los momentos vividos durante el PASI 2007, incluyendo la “lluvia” dentro de la habitación del hotel.

A g r a d e c i m i e n t o s

Un agradecimiento especial a la Dra. Cecilia Noguez, por ser mi tutora y directora de tesis, por compartir sus conocimientos conmigo, por su paciencia, y me atrevo a decir, por su amistad y confianza en lo que puedo lograr.

Agradezco a los miembros del jurado el tiempo dedicado a la lectura de la tesis: Dr. Rubén Barrera, Dr. Ignacio Garzón, Dr. José Saniger, Dr. Gregorio Cocolletzi, Dr. Alejandro Reyes y la Dra. Alicia Oliver. La mayoría de ellos aportó múltiples sugerencias y comentarios, gracias a los cuales el resultado final fue una versión más completa y mejorada respecto de la primera.

Quiero agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme formar parte del posgrado en Ciencias Físicas del Instituto de Física. Un agradecimiento a Yanalté Herrero por su disponibilidad y orientación durante todos los trámites del posgrado y titulación.

Por último, un agradecimiento a CONACyT por apoyarme económicamente con una beca durante mis estudios doctorales.

Índice general

1. Introducción	1
2. Fundamentos teóricos	5
2.1. Planteamiento del problema	6
2.1.1. Matriz de amplitud de dispersión	8
2.1.2. Formulación de la dispersión, absorción y extinción	11
2.2. Eficiencias ópticas de un objeto dispersor esférico	17
2.3. Absorción por plasmones de superficie	21
2.3.1. Modos de superficie en una esfera	22
2.3.2. Esfera pequeña comparada con λ y la aproximación electrostática	23
2.4. Absorción por efectos de tamaño finito	27
2.5. Absorción por efectos de radiación	31
2.6. Partículas no esféricas	33
2.6.1. Prolatos y oblatos bajo la aproximación electrostática.	33
3. Aproximación de dipolo discreto (DDA)	41
3.1. Justificación del método	42
3.2. Ecuación fundamental de DDA	44
3.3. Secciones transversales de un arreglo de N dipolos	46
3.4. Criterios de validez	49
3.5. Algoritmo numérico: DDSCAT	51
3.5.1. Solución numérica de la ecuación fundamental	52
3.5.2. Elección de la polarizabilidad	53
3.5.3. Orientación y generación del blanco	55
4. Respuesta óptica de nanopartículas de metales nobles	57
4.1. Introducción	57
4.2. Nanopartículas de plata	59
4.2.1. El cubo, cubos truncados y octaedro	60
4.2.2. El icosaedro regular	71
4.2.3. El decaedro regular y decaedros truncados	73
4.2.4. Experimento vs teoría: Icosaedro, decaedro y cuboctaedro.	79

4.2.5. El tetraedro	84
4.2.6. Resonancia de plasmones de superficie en el límite no disipativo	86
4.2.7. Efectos del medio	89
4.3. Efectos del material: Au y Cu vs Ag	93
4.3.1. Nanopartículas anisotrópicas	94
4.3.2. Comparación con experimentos: Nanovarillas de Au	104
4.3.3. Comparación con experimentos: Decaedros de Au	106
5. Conclusiones	111
A. Función dieléctrica de metales nobles: Ag, Au y Cu	115
A.1. Nanopartículas esféricas de oro y cobre	118
B. Ecuación de dispersión en forma integral	121
C. El método iterativo gradiente conjugado complejo	125
D. Grupos de simetría	129
E. Algoritmo para la generación del blanco	135
F. Publicaciones	141

R E S U M E N

En el presente trabajo hacemos un estudio teórico de las propiedades ópticas de nanopartículas (NPs) metálicas de plata, oro y cobre. Presentamos un análisis y discusión del origen de las resonancias de los plasmones de superficie (RPS) que caracterizan a objetos dispersores de forma y tamaño específico. En el análisis, abordamos objetos dispersores de diferentes tamaños, en diferentes medios y de formas variadas, como esferas, prolatos, cubos, icosaedros, decaedros, octaedros, tetraedros, prismas con diferentes secciones transversales, etc.

Empleamos la teoría de Mie en el estudio de un nanodispersor esférico de diversos parámetros de tamaño. Suponemos interacción de una esfera con radiación electromagnética de una onda plana. La teoría de Mie proporciona la solución analítica exacta al sistema de interés, de tal modo, que los resultados obtenidos nos permitieron observar la importancia de la RPS dipolar, cuadrupolar, etc. conforme aumenta el tamaño del objeto dispersor.

Como hemos mencionado, el análisis incluye NPs de formas diversas, sin embargo, la solución exacta a las ecuaciones de Maxwell, aparte de la esfera, sólo existe para sistemas contados, como por ejemplo, esferoides y cilindros infinitos. Cuando el dispersor tiene una forma compleja, es conveniente recurrir a métodos aproximados. Apoyándonos en la aproximación de dipolo discreto calculamos numéricamente las eficiencias ópticas de dispersores con forma no esférica. Dentro de las morfologías en las que centramos nuestra atención, existen algunas de gran simetría, cercana a la de la esfera, como lo son el icosaedro y los cubos truncados, pero también consideramos otras de menor grado de simetría, como lo son el tetraedro, decaedro y prismas, sólo por mencionar algunos.

El principal análisis de nuestros resultados se centra en el origen de las RPS, el número y la posición de las resonancias que caracterizan cada morfología. Sin embargo, también hemos incluido un breve, pero no por eso menos importante, estudio de las resonancias cuando el objeto se encuentra embebido en matrices diferentes, caracterizadas por un índice de refracción real.

Para mostrar la utilidad e importancia de nuestros resultados comparamos, siempre que es posible, con resultados experimentales. En particular, exponemos como los espectros teóricos de un icosaedro, cuboctaedro y decaedro nos fueron útiles para caracterizar un sistema de NPs de plata en suspensión coloidal. Por lo que, planteamos el uso de la espectroscopía óptica, como una herramienta complementaria a la microscopía, en la caracterización de NPs. Por último, esperamos que los resultados presentados sean una motivación para los científicos experimentales que se dedican a la síntesis de NPs.

A B S T R A C T

A theoretical study of the optical properties of silver, gold and copper metallic nanoparticles (NPs) is done. We show an analysis and give some arguments about the origin of the surface plasmon resonances (RPS) which characterize a scatterer of specific size and shape. The analysis includes objects of different size, in diverse surroundings and of various shapes, as spheres, prolates, cubes, icosahedra, decahedra, octahedra, tetrahedra, prisms of different transversal section, etc.

Mie theory was employed in the study of an spherical nanoscatterer of different size parameter. Suppose plane wave electromagnetic radiation interacting with the sphere. Mie theory gives the exact solution to Maxwell equations of the problem, then, from the results obtained we can observe when the dipolar, cuadrupolar, etc. RPS are important.

As we said before, our analysis includes NPs of diverse shapes, nevertheless, the exact solution of Maxwell equations, apart from the sphere, only exists for a few cases, such as spheroids or infinite cilindres. When the shape of the scatterer is more complex, results convenient use approximate methods. Using discrete dipole approximation, we calculate numerically the optical efficiencies of scatterers with nonspherical shape. Some morfologies of our interest are very symmetric, like-spherical shape, as the icosahedron and truncated cubes, but, we also considered shapes of less symmetry as the tetrahedron, decahedron or some prisms, just to mention a few cases.

The main goal of our study is about the origin of the RPS, the number and location of the RPS which characterize each morphology. Nevertheless, we have also include a brief, but no less important, study about the RPS when the scatterer is imbeded in diverse matrix, characterized by a real refractive index.

To show the utility and importance of our results we compare, every time was possible, with experimental results. In particular, we expose how the theoretical spectra of an icosahedron, decahedron and cuboctahedron were used to characterize a colloidal system of silver NPs. Then, we propose the optical spectroscopy, as a complemented tool to the microscopy, to characterize NPs. Finally, we hope that the results shown here can be a well motivation for the experimental scientists which are dedicated to the synthesis of NPs.

Capítulo 1

Introducción

Las partículas a escala nanométrica presentan propiedades ópticas muy diferentes a las observadas en proporciones macroscópicas, por ejemplo, el oro a nivel macroscópico lo reconocemos por su típico color “dorado”, pero una porción de tamaño nanométrico de ese metal se puede apreciar en tono rojo o azul dependiendo de su tamaño y forma [1]. Las propiedades ópticas de las nanopartículas (NPs) han sido explotadas desde tiempo atrás, muchos de los ventanales de catedrales construidas en la época medieval presentan hermosos colores que son un reflejo de la presencia de NPs metálicas embebidas en la matriz de vidrio. Fue precisamente, en un esfuerzo por entender el color que presentaban las NPs en una matriz de vidrio, cuando surgió la teoría de Mie [2]. Mie resolvió analíticamente el problema de dispersión de luz por una partícula esférica homogénea de radio arbitrario. Actualmente, la solución de Mie provee una idea general del comportamiento de la respuesta óptica de NPs en función de su tamaño y del medio ambiente que la rodea.

A escala nanométrica las propiedades ópticas dependen de una gran cantidad de variables, tales como, la forma, tamaño, composición, estructura atómica, temperatura, medio ambiente, etc. [3, 4]. Sin embargo, tales variables pueden ser razonablemente controladas debido a la gran variedad de métodos de síntesis de NPs que existen hoy en día y que cada vez son perfeccionados. Las técnicas de síntesis permiten obtener NPs ya sea embebidas en una matriz o soportadas por un sustrato [5, 6, 7, 8], además con el perfeccionamiento de tales técnicas ahora es posible un mayor control de la forma y tamaño.

En NPs metálicas la respuesta óptica está caracterizada por las resonancias de plasmones de superficie (RPS). Cuando luz de cierta longitud de onda incide sobre la NP, los electrones de conducción responden a la interacción con el campo electromagnético (EM), de tal manera que sobre la superficie de la partícula tenemos oscilaciones de distribución de carga, los modos de distribución son llamados plasmones de superficie. La longitud de onda a la cual ocurren las resonancias y el número de ellas, dependen de la forma, tamaño y medio ambiente de la partícula

[9], de tal suerte que al tener un control de éstas variables, estamos controlando a la vez la posición y número de las RPS. El control de las RPS abre una ventana de posibles aplicaciones de las NPs en áreas que abarcan la medicina, biología, optoelectrónica, comunicaciones, etc. [9, 10, 11]. Cuando incide luz sobre una NP y se logra excitar la RPS, tenemos como consecuencia un aumento en la intensidad del campo local, ésta propiedad permite contemplar a las NPs metálicas como sensores biológicos o químicos [12]. La generación de un campo eléctrico intenso sobre la superficie de la NP, las coloca como una buena opción en el diagnóstico y destrucción de células cancerosas [13].

NPs de plata, oro y cobre se sintetizan actualmente en diferentes medios, tamaños y formas. Existen trabajos que reportan el crecimiento de NPs con formas de alta simetría, como lo son el icosaedro y el cuboctaedro, pero también con formas de menor grado de simetría, como son, el cubo, decaedro, octaedros o tetraedros [14, 15, 16]. Trabajos interesantes como el de Tao y colaboradores [17] muestran un perfecto control de la forma con la técnica de síntesis empleada, logrando sintetizar cubos y octaedros con y sin truncamiento dependiendo del tiempo de reacción. Partículas con forma decaedrales son comúnmente sintetizadas, sin embargo el crecimiento de decaedros regulares o perfectos no ocurre en sistemas de tamaño menor o alrededor de 10 nm [18, 19], en esos casos, resulta frecuente encontrar decaedros con algún tipo de truncamiento. Yacaman muestra imágenes obtenidas por técnicas como Transmission Electron Microscopy (TEM) y Scanning electron Microscopy (SEM) de NPs decaedrales con truncamiento, conocidas como el decaedro de Marks y el redondeado [20], otro tipo de decaedro truncado es el estrella, llamado así por parecerse a una estrella con cinco, seis o siete picos irregulares [21].

También existe una amplia variedad de trabajos que reportan NPs anisotrópicas, tales como los prolatos, nanovarillas y nanoalambres, éstos últimos son sintetizados con diferente forma en su sección transversal y de los extremos. De las más reportadas, por un mayor control de su forma, son los nanoalambres pentagonales [22, 23, 24, 25]. La respuesta óptica de las NPs anisotrópicas se ve influenciada por la forma de su sección transversal, al respecto, Kottmann hizo un estudio teórico de nanoalambres de plata con sección transversal evolucionando de una forma rectangular a una triangular, y encontró, que los últimos presentan un mayor número de resonancias y un espectro más ancho corrido hacia el rojo respecto del primero [26]. La razón entre los ejes mayor y menor también determina la respuesta óptica, dicha variable se controla mediante el tamaño de la semilla usada en el proceso de crecimiento y el tiempo que dura el proceso [27, 28]. En sistemas de partículas anisotrópicas se han podido observar propiedades ópticas no lineales, por ello las técnicas de crecimiento se están perfeccionando para tener un mejor control de la razón entre sus ejes, y sobre todo crecerlas igualmente orientadas [29].

Las técnicas de microscopía electrónica como TEM o SEM permiten la caracterización de NPs, pero tales técnicas suelen tocar literalmente la muestra, y ello puede marcar una diferencia entre el sistema sintetizado y lo que estamos viendo [30], además la caracterización se lleva a cabo sólo para una muestra representativa del sistema, y por otro lado tenemos que la microscopía se realiza a temperatura y medio ambiente diferente a la cual se da el proceso de crecimiento, ésto puede representar variables no controlables. Algunas veces, el medio en el cual se ha sintetizado la NP dificulta la aplicación de alguna técnica de microscopía, por ejemplo, si las NPs se encuentran en una matriz de silicio a cierta profundidad, resulta complicado preparar la muestra para una microscopía, y en caso de lograrlo, no siempre se garantiza que se mantenga la originalidad del sistema. Por ello, nosotros proponemos a la espectroscopía óptica como una técnica útil para la caracterización de NPs, algunas de las ventajas de ésta técnica son que se puede realizar in-situ y en tiempo real.

Cabe mencionar, que para partículas no esféricas no existe la solución exacta a las ecuaciones de Maxwell, por ello existe una gran variedad de métodos de aproximación para conocer su respuesta óptica. Nosotros estudiamos las propiedades ópticas de absorción, dispersión y extinción de NPs de formas no esféricas empleando la aproximación de dipolo discreto y su implementación numérica: el código DDSCAT en su versión 6.0. Las principales motivaciones para la realización del presente trabajo son, las potenciales aplicaciones de las NPs metálicas al explotar sus RPS que las caracterizan, el entender cómo depende el número y la posición de las RPS en función del tamaño, el medio ambiente y sobre todo morfología de la NP, además hacer un estudio que ofrezca a los investigadores experimentales resultados que a ellos les pueden ayudar a comprender el comportamiento de su sistema para perfeccionar las técnicas de síntesis.

El cuerpo de la tesis lo hemos desarrollado de la siguiente manera: en el capítulo dos hacemos una introducción a los conceptos físicos y matemáticos involucrados en el estudio de la dispersión, absorción y extinción de luz por una partícula de forma arbitraria. Empleamos la teoría de Mie en el estudio de la respuesta óptica de dispersores esféricos de diferentes tamaños. La teoría de Mie proporciona la solución exacta a las ecuaciones de Maxwell para partículas esféricas, por lo que en base a estos estudios logramos entender el comportamiento general de un objeto dispersor en función del tamaño. En la aproximación estática es posible conocer la respuesta óptica de prolatos y oblatos, por ello realizamos un estudio de estas morfologías, con el fin de entender la respuesta óptica de NPs anisotrópicas. En el mismo capítulo introducimos el concepto de plasmones de superficie. A partir de los resultados obtenidos para esferas mostramos la importancia de la contribución del plasmón dipolar o cuadrupolar en función del tamaño.

En el capítulos tres, describimos la aproximación de dipolo discreto y el código

numérico, DDSCAT, empleado para calcular las eficiencias ópticas de partículas con geometría no esférica. Del código damos sólo una breve descripción ya que es posible disponer de una guía completa [31].

En el capítulo cuatro, mostramos los resultados de las morfologías abarcadas en el proyecto de investigación. La primera sección contiene una breve introducción sobre la importancia de las NPs de metales nobles.

La segunda sección del capítulo cuatro contempla principalmente NPs de plata que se encuentran en el vacío. Nuestros resultados los enfocamos a NPs que tienen un volumen equivalente al de una esfera de radio 10 nm. Presentamos la respuesta óptica de cubos, decaedros, icosaedros y otras. Para un mejor entendimiento de los efectos de la morfología sobre el número y posición de las RPS consideramos cubos y decaedros con diferente truncamiento. Al final de la sección incluimos un breve estudio sobre la influencia del medio ambiente que rodea a la NP.

En la tercera sección del capítulo cuatro, incluimos un estudio comparativo de las RPS de NPs de plata, oro y cobre. Las NPs son más grandes que las reportadas en la sección dos del mismo capítulo, además hemos supuesto que se encuentran en un medio con índice de refracción mayor a 1. Presentamos la respuesta óptica de diferentes NPs anisotrópicas. Consideramos una NP “semilla”, de forma inicial regular, y suponemos que mediante algún procedimiento se deforma o evoluciona a una forma final anisotrópica. Contemplamos cinco casos: a) una esfera dando origen a un prolato, b) un cubo evolucionando en un prisma rectangular, c) un octaedro evolucionando en un prisma tetraedral, d) un decaedro regular que da lugar a un prisma pentagonal, y por último e) una NP dodecaedral que da origen a un prisma hexagonal.

La mayoría de los resultados presentados en el capítulo cuatro, fueron comparados, siempre que fue posible, con experimentos y así lo mostramos a lo largo de éste capítulo.

El análisis hecho a lo largo del capítulo cuatro, que incluye una discusión entre las similitudes y diferencias encontradas en todos los casos contemplados, logramos recolectar una serie de observaciones generales y conclusiones que hemos expresado en el último capítulo.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

Muchas veces nos hemos encontrado con fenómenos en la naturaleza, que sin saberlo, tienen origen en la absorción y/o dispersión de la luz, un ejemplo de ello pueden ser, el color azul del cielo o el arcoiris que surge en una tarde soleada combinada con ligera brisa. Todo ello tiene sus orígenes en la dispersión y/o absorción de la luz del sol al incidir sobre pequeñas partículas que se encuentran en la atmósfera; el pasto es verde ya que es capaz de dispersar la luz verde con mayor efectividad que la luz roja o amarilla. Existen otros fenómenos que no podemos observar, ya que no pertenecen a la dispersión o absorción de luz en el rango del visible, pero eso no quiere decir que no existan, nuestro cuerpo es capaz de absorber los rayos UV que nos llegan del Sol, la cantidad de rayos UV absorbidos depende de la cantidad de melanina en nuestra piel y en exceso da lugar a variados tipos de cáncer de piel. Nosotros estudiaremos aquellos sistemas donde la dispersión de la luz es causada por partículas que pueden ser estudiadas mediante la teoría electromagnética clásica y la óptica lineal. Cabe mencionar que no todos los ejemplos dados anteriormente pueden ser estudiados bajo estas restricciones.

Pero, ¿qué origina la dispersión? se ha observado que si la luz atraviesa un medio perfectamente homogéneo, ésta no es dispersada; son las inhomogeneidades las que causan la dispersión. Todos los medios son inhomogéneos en algún sentido, ya que podemos distinguir los átomos o moléculas que lo constituyen (los cuales actúan como los centros dispersores), pero dependerá del arreglo de éstos si la dispersión resulta efectiva o no. Muy a menudo las inhomogeneidades son cuerpos extraños inmersos en el medio, por ejemplo, las gotas de agua y granos de polvo en la atmósfera. Es claro que un cristal dispersa a la luz de manera menos efectiva que un gas, y un vaso con agua dispersa menor cantidad de luz que un vaso con agua y partículas de polvo. En conclusión, la capacidad de dispersión de un medio depende de su heterogeneidad, en la cual están involucrados el tamaño y arreglo espacial de los átomos, moléculas o entidades dispersoras que lo definen.

La materia se compone sencillamente de cargas eléctricas discretas, ya sean

protones o electrones, y cuando un campo electromagnético (EM) incide sobre un obstáculo, las cargas que lo componen empiezan a moverse debido al campo eléctrico de la onda incidente. Las cargas aceleradas radian energía electromagnética en todas direcciones y esta *radiación secundaria* es comúnmente llamada radiación dispersada por el obstáculo, como se muestra en la fig. (2.1). Además, las cargas excitadas pueden transformar parte de la energía incidente en otras formas, por ejemplo, en energía térmica, a lo que se le conoce como el proceso de absorción. Dicho esto, hacemos ver que la absorción y dispersión no son procesos independientes.

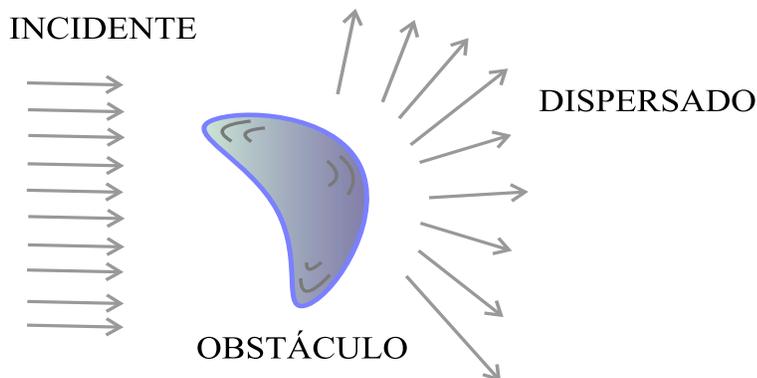


Figura 2.1: Dispersión de un campo EM incidente al encontrarse con un obstáculo en su camino.

Gran parte de los sistemas donde se ven involucrados fenómenos de dispersión y absorción resultan complicados de estudiar, ya que intervienen una gran cantidad de factores, tales como, distribuciones de tamaño y forma de los objetos dispersores, concentraciones, material del que están hechos, medio en el que se encuentran, etc. Nosotros hacemos ciertas restricciones para ir simplificando el problema de interés y aún así nuestros resultados puedan ser aplicados a sistemas reales. Por ejemplo, en el caso de gotas de agua y granos de polvo en la atmósfera, si tales partículas están lo suficientemente lejos unas de otras, es posible estudiar la dispersión provocada por una sola de ellas sin referirnos a las demás.

2.1. Planteamiento del problema

Nosotros estudiamos el siguiente problema base: la interacción de luz de longitud de onda arbitraria con una sola partícula (un agregado de muchos átomos o moléculas bien definido) que se encuentra embebida en un medio no absorbente y homogéneo, entendiendo por homogéneo que las inhomogeneidades moleculares o atómicas son muy pequeñas comparadas con la partícula en cuestión y con la longitud de onda de la luz incidente. La partícula tiene tamaño y forma específicos y suponemos que está compuesta por materia que se describe en cada punto

en términos macroscópicos, es decir, sus propiedades ópticas son completamente precisadas por constantes ópticas que además, sólo dependen de la frecuencia; por lo que la interacción de fotones con excitaciones de la materia no necesitan ser consideradas explícitamente.

Queremos conocer el campo EM en cualquier punto de la partícula y del medio que la rodea. Suponemos por simplicidad que la luz incidente es una onda plana armónica, lo cual no nos resta generalización, ya que cualquier campo EM de mayor complejidad lo podemos describir en base a una superposición lineal de ondas planas, las llamadas componentes de Fourier [32].

Los campos eléctrico \vec{E} y magnético \vec{H} de una onda electromagnética, con frecuencia ω , deben satisfacer las ecuaciones de Maxwell macroscópicas, las cuales en el caso de ausencia de cargas y corrientes libres se expresan en el sistema internacional de unidades como:

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0, \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0, \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \vec{E} = i\omega\mu\vec{H}, \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \vec{H} = -i\omega\varepsilon\vec{E}, \quad (2.4)$$

en todos los puntos donde la permitividad ε y la permeabilidad μ sean continuas.

Los campos eléctrico \vec{E} y magnético \vec{H} satisfacen la ecuación de onda vectorial:

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0, \quad (2.5)$$

$$\nabla^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0, \quad (2.6)$$

respectivamente, donde $k^2 = \omega^2\mu\varepsilon$, k es la magnitud del vector de propagación de la onda EM, \vec{k} .

En la fig. (2.2) representamos esquemáticamente el sistema físico de interés, donde hemos denotado las propiedades del material de la partícula por (ε_p, μ_p) y las del medio que la rodean como (ε_m, μ_m) . El campo EM dentro de la partícula está caracterizado simplemente por el par (\vec{E}_p, \vec{H}_p) , mientras que el campo EM en el medio que la rodea, (\vec{E}_m, \vec{H}_m) , es la superposición del campo incidente y el campo dispersado:

$$\vec{E}_m = \vec{E}_{\text{inc}} + \vec{E}_{\text{dis}}, \quad \vec{H}_m = \vec{H}_{\text{inc}} + \vec{H}_{\text{dis}},$$

con

$$\vec{E}_{\text{inc}} = \vec{E}_o \exp^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}, \quad (2.7)$$

$$\vec{H}_{\text{inc}} = \vec{H}_o \exp^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}, \quad (2.8)$$

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

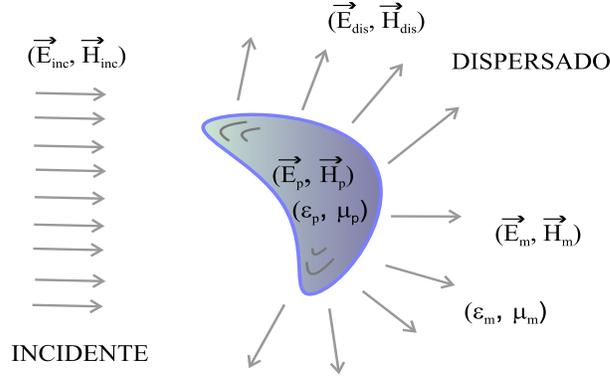


Figura 2.2: El campo EM incidente $(\vec{E}_{inc}, \vec{H}_{inc})$ da lugar a un campo en el interior de la partícula (\vec{E}_p, \vec{H}_p) y a un campo dispersado fuera de ella $(\vec{E}_{dis}, \vec{H}_{dis})$. (\vec{E}_m, \vec{H}_m) es el campo total en el medio que rodea a la partícula.

con ω la frecuencia de la onda, t el tiempo y \vec{r} el vector de posición de un punto en el espacio.

Los campos (\vec{E}_p, \vec{H}_p) y (\vec{E}_m, \vec{H}_m) deben satisfacer las ecuaciones de Maxwell (2.1) a (2.4) con sus respectivas $(\epsilon_p, \mu_p), (\epsilon_m, \mu_m)$.

Las ecuaciones de Maxwell son satisfechas por los campos en todas las regiones donde las variables ópticas ϵ y μ son continuas. Pero dichas cantidades cambian al pasar de la partícula al medio que la rodea. Desde el punto de vista macroscópico tenemos una discontinuidad en la frontera entre la partícula y el medio; así que se requiere que los campos cumplan las siguientes condiciones de frontera:

$$\hat{n} \times [\vec{E}_m - \vec{E}_p] = 0, \quad (2.9)$$

$$\hat{n} \times [\vec{H}_m - \vec{H}_p] = 0, \quad (2.10)$$

donde \hat{n} es el vector normal dirigido hacia afuera de la superficie de la partícula. Las ecuaciones (2.9) y (2.10) establecen una condición suficiente para la conservación de la energía a través de la frontera; además nos dicen que las componentes tangenciales de los campos eléctrico y magnético deben ser continuas a través de la frontera que separa los medios de distintas propiedades.

2.1.1. Matriz de amplitud de dispersión

Nos interesa describir la dispersión de una onda EM plana provocada por una partícula de forma arbitraria. Primero debemos especificar la orientación de la partícula con respecto a un sistema de referencia, además de indicar la dirección de la onda incidente y dispersada.

En la fig. (2.3) hemos trazado un sistema de coordenadas rectangular cartesiano $(\hat{e}_x, \hat{e}_y, \hat{e}_z)$ que se encuentra colocado en un punto cualquiera de la partícula, lo llamamos el sistema de referencia de laboratorio L. Consideramos que la dirección \hat{e}_z coincide con la dirección de incidencia de la luz. Para precisar la orientación del objeto dispersor con respecto al sistema de referencia L, trazamos otro sistema de referencia $(\hat{e}'_x, \hat{e}'_y, \hat{e}'_z)$ colocado en el origen de L, pero fijo a la partícula, lo llamamos el sistema P.

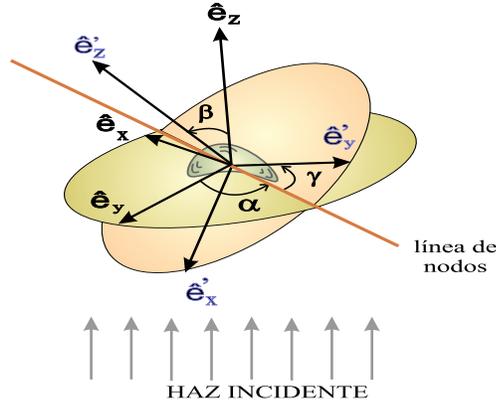


Figura 2.3: Los ángulos de Euler α, β y γ relacionan las coordenadas de los sistemas de referencia L y P con vectores base $(\hat{e}_x, \hat{e}_y, \hat{e}_z)$ y $(\hat{e}'_x, \hat{e}'_y, \hat{e}'_z)$, respectivamente.

La elección del sistema P en principio es arbitraria, pero en muchos casos se elige de manera conveniente de acuerdo a la forma del dispersor. Por ejemplo, si la partícula tiene un eje de simetría, resulta adecuado elegir el sistema P con su eje z' paralelo al eje de simetría de la partícula. La orientación del objeto con respecto al sistema L se especifica por los tres ángulos de rotación de Euler α, β, γ , que transforman el sistema de coordenadas $L(x, y, z)$ en el sistema de coordenadas $P(x', y', z')$.

Vamos a calcular el campo dispersado por un objeto en un punto r del espacio. En la fig. (2.4), hemos suprimido por cuestiones prácticas el trazado del sistema P y mostramos el sistema L junto con el sistema de coordenadas esféricas con vectores base $(\hat{e}_r, \hat{e}_\theta, \hat{e}_\phi)$. La dirección de dispersión \hat{e}_r y del haz incidente \hat{e}_z definen el llamado *plano de dispersión*, el cual queda determinado de manera única por el ángulo ϕ^1 .

Conviene analizar el campo incidente en su componente paralela $E_{inc,\parallel}$ y perpendicular $E_{inc,\perp}$ al plano de dispersión. Entonces:

$$\vec{E}_{inc} = (E_{0,\parallel} \hat{e}_{inc,\parallel} + E_{0,\perp} \hat{e}_{inc,\perp}) \exp^{i(kz - \omega t)} = E_{inc,\parallel} \hat{e}_{inc,\parallel} + E_{inc,\perp} \hat{e}_{inc,\perp}, \quad (2.11)$$

¹Cuando \hat{e}_r es paralelo a \hat{e}_z , cualquier plano que contiene al eje z es un plano posible de dispersión.

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

donde $\hat{e}_{inc,\parallel}$ y $\hat{e}_{inc,\perp}$ son los vectores unitarios paralelo y perpendicular, respectivamente, al plano de dispersión; $k = 2\pi N_{med}/\lambda$, k es el número de onda en el medio que rodea la partícula, N_{med} es el índice de refracción del medio y λ es la longitud de onda de la luz incidente en el vacío.

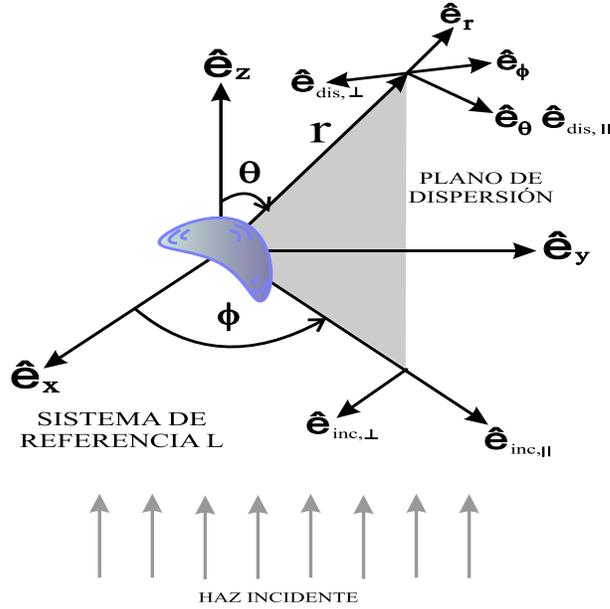


Figura 2.4: Plano de dispersión por una partícula de forma arbitraria.

Los vectores $\hat{e}_{inc,\parallel}$ y $\hat{e}_{inc,\perp}$ expresados en la base de coordenadas esféricas $(\hat{e}_r, \hat{e}_\theta, \hat{e}_\phi)$ se escriben como:

$$\begin{aligned}\hat{e}_{inc,\perp} &= \sin \phi \hat{e}_x - \cos \phi \hat{e}_y = -\hat{e}_\phi, \\ \hat{e}_{inc,\parallel} &= \cos \phi \hat{e}_x + \sin \phi \hat{e}_y = \sin \theta \hat{e}_r + \cos \theta \hat{e}_\theta,\end{aligned}$$

con $\hat{e}_{inc,\perp} \times \hat{e}_{inc,\parallel} = \hat{e}_z$.

A una distancia suficientemente grande del origen, $(kr) \gg 1$, en la llamada *región de campo lejano*, el campo eléctrico dispersado \vec{E}_{dis} tiene un comportamiento casi transversal ($\hat{e}_r \cdot \vec{E}_{dis} \simeq 0$) [32] por lo que podemos escribirlo con la forma asintótica:

$$\vec{E}_{dis} \sim \frac{e^{ikr}}{-ikr} \vec{A} \quad kr \gg 1, \quad (2.12)$$

donde $\hat{e}_r \cdot \vec{A} = 0$ y $\vec{A} = \mathbb{S} \vec{E}_{inc}$, donde \mathbb{S} es una matriz de 2×2 conocida como la matriz de amplitud de dispersión. En la región de campo lejano, el campo dispersado puede ser escrito en sus componentes paralela y perpendicular:

$$\vec{E}_{dis} = E_{dis,\parallel} \hat{e}_{dis,\parallel} + E_{dis,\perp} \hat{e}_{dis,\perp}, \quad (2.13)$$

con $\hat{e}_{\text{dis},\parallel} = \hat{e}_\theta$, $\hat{e}_{\text{dis},\perp} = -\hat{e}_\phi$, $\hat{e}_{\text{dis},\perp} \times \hat{e}_{\text{dis},\parallel} = \hat{e}_r$. Los vectores base $\hat{e}_{\text{dis},\parallel}$ y $\hat{e}_{\text{dis},\perp}$ son paralelo y perpendicular, respectivamente, al plano de dispersión.

Hemos expresado el campo incidente y dispersado en diferentes conjuntos de vectores base, de acuerdo con las expresiones (2.11) y (2.13), pero debido a la linealidad de las condiciones de frontera de las ecuaciones (2.9) y (2.10), la amplitud del campo dispersado resulta ser una función lineal de la amplitud del campo incidente y dicha relación tiene la siguiente forma matricial:

$$\begin{pmatrix} E_{\text{dis},\parallel} \\ E_{\text{dis},\perp} \end{pmatrix} = -\frac{e^{ik(r-z)}}{ikr} \begin{pmatrix} \mathbb{S}_2 & \mathbb{S}_3 \\ \mathbb{S}_4 & \mathbb{S}_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\text{inc},\parallel} \\ E_{\text{inc},\perp} \end{pmatrix},$$

donde los elementos de la matriz de amplitud de dispersión \mathbb{S}_i ($i = 1 \dots 4$) son complejos y pueden obtenerse a través de mediciones experimentales. \mathbb{S} transforma linealmente las componentes vectoriales del campo eléctrico de la onda incidente en las componentes vectoriales del campo eléctrico de la onda dispersada. \mathbb{S} depende de la dirección de la onda incidente y dispersada (determinada por los ángulos θ, ϕ), así como del tamaño, morfología, composición y orientación del objeto dispersor con respecto al sistema L.

En general los elementos de \mathbb{S} son funciones complejas diferentes entre sí que dependen de las direcciones de incidencia y dispersión. El número de elementos de \mathbb{S} puede verse reducido mediante propiedades de simetría de la partícula. En el apéndice D hemos incluido las definiciones de los elementos de simetría junto con la clasificación de grupos de simetría propuesta por Schönflies [33].

Ahora, imaginemos una partícula localizada en el origen del sistema L con un plano de simetría que coincide con el plano xz . Supongamos que la luz incidente se propaga a lo largo del eje z positivo y además consideramos luz dispersada en una dirección en el plano xz . Como la partícula es su propia imagen espejo entonces tenemos [34]:

$$\begin{pmatrix} \mathbb{S}_2 & \mathbb{S}_3 \\ \mathbb{S}_4 & \mathbb{S}_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbb{S}_2 & -\mathbb{S}_3 \\ -\mathbb{S}_4 & \mathbb{S}_1 \end{pmatrix},$$

por lo que: $\mathbb{S}_3 = \mathbb{S}_4 = 0$. Ejemplos donde esto ocurre es en una partícula simétricamente esférica de una sustancia isotrópica, o bien un cuerpo sólido de revolución homogéneo con su eje de rotación en el plano xz , como por ejemplo un esferoide oblató, prolato o un cilindro circular finito.

2.1.2. Formulación de la dispersión, absorción y extinción

En la fig. (2.5) una onda EM incide sobre un conjunto de partículas de forma y tamaño arbitrario y un detector capta la onda dispersada por ellas. La cantidad de radiación que atraviesa la superficie del detector colocado en el extremo opuesto

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

a la fuente de luz depende de la forma, tamaño, índice de refracción, número de partículas, orientación, medio en el que se encuentran, entre otras cosas. Supongamos que la potencia recibida por el detector en presencia de las partículas es U . Al retirar las partículas la cantidad detectada es U_o con $U_o > U$, entonces decimos que, debido a la presencia de las partículas, el rayo incidente ha sufrido extinción. Si además el medio en el cual se encuentran las partículas es no absorbente, entonces la diferencia $U_o - U$ se asocia a energía absorbida y dispersada por ellas mismas.

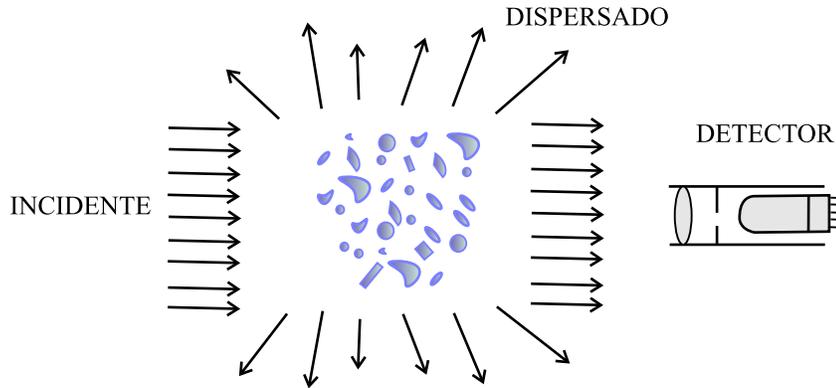


Figura 2.5: La onda dispersada por una colección de partículas es captada por un detector.

Consideremos el caso de una sola partícula embebida en un medio no absorbente e iluminada por una onda plana. La potencia de radiación incidente sobre la partícula es $P_{\text{inc}} = AI_{\text{inc}}$, con I_{inc} la intensidad que caracteriza el campo EM de la radiación incidente y A el área de la sección transversal de la partícula que atraviesa la radiación, por ejemplo, para el caso de una partícula esférica de radio a , el área de la sección transversal es πa^2 . De manera intuitiva, la potencia dispersada por una sola partícula es simplemente proporcional a la intensidad de la radiación incidente I_{inc} :

$$P_{\text{dis}} = C_{\text{dis}} I_{\text{inc}}, \quad (2.14)$$

donde la constante de proporcionalidad se conoce como la *sección transversal de dispersión* y tiene unidades de área. Además, parte de la radiación incidente es absorbida por la partícula y la potencia absorbida se escribe como:

$$P_{\text{abs}} = C_{\text{abs}} I_{\text{abs}}, \quad (2.15)$$

donde C_{abs} denota la *sección transversal de absorción*.

Los fenómenos de absorción y dispersión le restan potencia a la radiación incidente, al efecto combinado de ambos fenómenos se le conoce como extinción. Evidentemente:

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{abs}} + P_{\text{dis}},$$

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

y por consiguiente:

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{abs}} + C_{\text{dis}}. \quad (2.16)$$

Introducimos, de manera conveniente, la eficiencia de dispersión Q_{dis} que se define como la razón entre la potencia dispersada y la potencia incidente:

$$Q_{\text{dis}} \equiv \frac{P_{\text{dis}}}{P_{\text{inc}}} = \frac{C_{\text{dis}}}{A}, \quad (2.17)$$

Q_{dis} es una cantidad adimensional. De igual manera definimos las eficiencias de extinción y de absorción como:

$$Q_{\text{ext}} \equiv \frac{P_{\text{ext}}}{P_{\text{inc}}} = \frac{C_{\text{ext}}}{A}, \quad Q_{\text{abs}} \equiv \frac{P_{\text{abs}}}{P_{\text{inc}}} = \frac{C_{\text{abs}}}{A}, \quad (2.18)$$

por lo que las eficiencias cumplen:

$$Q_{\text{ext}} = Q_{\text{abs}} + Q_{\text{dis}}. \quad (2.19)$$

El vector de Poynting para campos electromagnéticos complejos armónicos se define como:

$$\vec{S} = \text{Re}(\vec{E}) \times \text{Re}(\vec{H}), \quad (2.20)$$

y determina la magnitud y dirección de la cantidad de energía electromagnética transferida en todos los puntos del espacio. Supongamos una superficie plana de forma arbitraria y área A , su orientación está determinada por un vector unitario \hat{n} normal a ella, si tenemos un vector de Poynting dependiente de la posición, entonces la cantidad de energía que atraviesa la superficie A está dada por:

$$\int \vec{S} \cdot \hat{n} dA, \quad (2.21)$$

pero si ahora suponemos una superficie cerrada A que envuelve un volumen V , entonces la potencia correspondiente a la energía EM que atraviesa dicha superficie se expresa como:

$$P = - \int_A \vec{S} \cdot \hat{n} dA, \quad (2.22)$$

el signo menos se debe a que elegimos el vector normal \hat{n} hacia afuera de la superficie cerrada A . Si \hat{n} y \vec{S} están dirigidos en sentido opuesto, es decir, $\vec{S} \cdot \hat{n} < 0$, el signo menos asegura que la contribución a la potencia P sea positiva. En consecuencia, P es positiva si hay transferencia neta de energía EM dentro del volumen. Una P positiva implica que la energía EM es absorbida en V .

El vector de Poynting instantáneo, expresado por la ecuación (2.20), es una función que varía rápidamente con el tiempo a las frecuencias que son de nuestro interés. A longitudes de onda cortas, como la radiación ultravioleta, visible o infrarroja, los detectores no son capaces de seguir las altas frecuencias de éste tipo de radiación

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

($\sim 10^{14} - 10^{15} Hz$) y dan un promedio temporal de la respuesta, de tal manera que resulta conveniente considerar el promedio temporal del vector de Poynting. Supongamos que A es el área de una esfera imaginaria de radio r que envuelve a la partícula y que es atravesada por la onda EM, tal como se ve en la fig. (2.6). En tal caso, $\hat{n} = \hat{e}_r$ y la potencia expresada en términos del vector de Poynting promediado en el tiempo $\langle \vec{S} \rangle$ queda como:

$$P \equiv - \int_A \langle \vec{S} \rangle \cdot \hat{e}_r dA, \quad (2.23)$$

con $\langle \vec{S} \rangle \equiv 1/2 Re(\vec{E} \times \vec{H}^*)$ y donde $\langle \rangle$ denota el promedio temporal. La magnitud de $\langle \vec{S} \rangle$ recibe el nombre de *irradiancia* o *intensidad* y la denotamos como I , sus unidades de medida son, energía por área y tiempo.

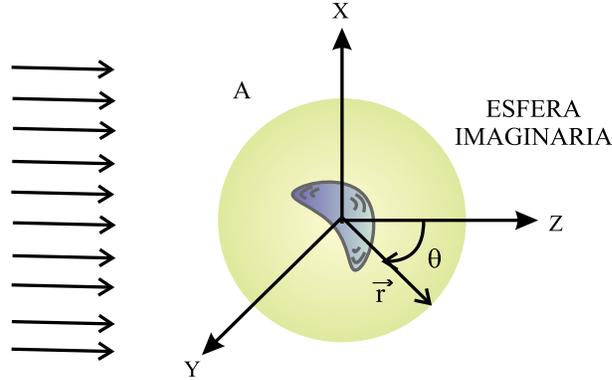


Figura 2.6: Esfera imaginaria que rodea una partícula de forma arbitraria.

Para conocer las eficiencias necesitamos el vector de Poynting fuera de la partícula. El promedio temporal del vector de Poynting en cualquier punto que pertenezca al medio que rodea la partícula se escribe como la suma de tres términos:

$$\langle \vec{S} \rangle = \frac{1}{2} Re(\vec{E}_m \times \vec{H}_m^*) = \langle \vec{S}_{inc} \rangle + \langle \vec{S}_{dis} \rangle + \langle \vec{S}_{ext} \rangle, \quad (2.24)$$

donde

$$\langle \vec{S}_{inc} \rangle = \frac{1}{2} Re(\vec{E}_{inc} \times \vec{H}_{inc}^*), \quad (2.25)$$

$$\langle \vec{S}_{dis} \rangle = \frac{1}{2} Re(\vec{E}_{dis} \times \vec{H}_{dis}^*), \quad (2.26)$$

$$\langle \vec{S}_{ext} \rangle = \frac{1}{2} Re(\vec{E}_{inc} \times \vec{H}_{dis}^* + \vec{E}_{dis} \times \vec{H}_{inc}^*), \quad (2.27)$$

\vec{E} y \vec{H} son los campos eléctrico y magnético complejos y con el superíndice (*) denotamos el complejo conjugado. \vec{S}_{inc} es el vector de Poynting asociado a la onda

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

incidente y es independiente de la posición si el medio es no absorbente; \vec{S}_{dis} es el vector de Poynting del campo dispersado y \vec{S}_{ext} es el término que surge como consecuencia de la interacción entre la onda incidente y la dispersada.

La potencia de extinción en términos del vector de Poynting queda expresada como:

$$P_{\text{ext}} \equiv - \int_A \langle \vec{S}_{\text{ext}} \rangle \cdot \hat{e}_r dA = -\frac{1}{2} \text{Re} \int_A (\vec{E}_{\text{inc}} \times \vec{H}_{\text{dis}}^* + \vec{E}_{\text{dis}} \times \vec{H}_{\text{inc}}^*) \cdot \hat{e}_r dA. \quad (2.28)$$

Calculemos la P_{ext} para el caso particular de una onda plana incidente $\vec{E}_{\text{inc}} = E\hat{e}_x$ polarizada en dirección \hat{e}_x . El rotacional del campo incidente es $\nabla \times \vec{E}_{\text{inc}} = ik\hat{k} \times \vec{E}_{\text{inc}}$, entonces de la ecuación de Maxwell (2.3) tenemos:

$$\vec{H}_{\text{inc}} = \frac{k}{\omega\mu} \hat{k} \times \vec{E}_{\text{inc}}. \quad (2.29)$$

Como el medio es no absorbente, entonces la potencia de absorción no depende del radio de la esfera imaginaria, de ahí que podemos elegir r suficientemente grande para estar en la región de campo lejano, donde:

$$\vec{E}_{\text{dis}} \sim -\frac{e^{ik(r-z)}}{ikr} E\vec{X}, \quad (2.30)$$

donde hemos denotado al *vector de amplitud de dispersión* como \vec{X} , haciendo alusión a la dirección de polarización elegida para el campo incidente. \vec{X} está relacionado con los elementos de la matriz de amplitud de dispersion \mathbb{S}_j :

$$\vec{X} = (\mathbb{S}_2 \cos \phi + \mathbb{S}_3 \sin \phi) \hat{e}_{\text{dis},\parallel} + (\mathbb{S}_4 \cos \phi + \mathbb{S}_1 \sin \phi) \hat{e}_{\text{dis},\perp}, \quad (2.31)$$

para calcular el campo magnético dispersado usamos nuevamente la ecuación (2.3) y obtenemos:

$$\nabla \times \vec{E}_{\text{dis}} = -\frac{e^{ik(r-z)}}{ikr} \left[ik + \frac{1}{r} \right] \hat{e}_r \times \vec{X}E = i\omega\mu \vec{H}_{\text{dis}}, \quad (2.32)$$

podemos despreciar términos del orden r^{-2} por estar en la región de campo lejano, entonces nos queda que:

$$\vec{H}_{\text{dis}} \sim \frac{k}{\omega\mu} \hat{e}_r \times \vec{E}_{\text{dis}}. \quad (2.33)$$

Usando las expresiones para los campos $(\vec{E}_{\text{inc}}, \vec{H}_{\text{inc}})$ y $(\vec{E}_{\text{dis}}, \vec{H}_{\text{dis}})$ e identidades vectoriales, se calcula el primer producto vectorial de la ecuación (2.28) y se obtiene que:

$$(\vec{E}_{\text{inc}} \times \vec{H}_{\text{dis}}^*) \cdot \hat{e}_r = \frac{k}{\omega\mu} [(\vec{E}_{\text{inc}} \cdot \vec{E}_{\text{dis}}^*) - (\vec{E}_{\text{inc}} \cdot \hat{e}_r)(\vec{E}_{\text{dis}}^* \cdot \hat{e}_r)], \quad (2.34)$$

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

pero recordemos que estamos en la región de campo lejano donde \vec{E}_{dis} es un campo transverso y entonces se cumple que $\hat{e}_r \cdot \vec{X} = 0$ lo que nos permite escribir:

$$(\vec{E}_{\text{inc}} \times \vec{H}_{\text{dis}}^*) \cdot \hat{e}_r = \frac{k}{\omega\mu} (\vec{E}_{\text{inc}} \cdot \vec{E}_{\text{dis}}^*), \quad (2.35)$$

luego, haciendo los cálculos necesarios, el segundo producto vectorial de la ecuación (2.28) queda como:

$$(\vec{E}_{\text{dis}} \times \vec{H}_{\text{inc}}^*) \cdot \hat{e}_r = \frac{k|E|^2}{\omega\mu} e^{ik(r-z)} [\vec{X} \cdot \hat{e}_x \cos \theta - \vec{X} \cdot \hat{e}_z \sin \theta \cos \phi], \quad (2.36)$$

entonces la expresión para la P_{ext} queda reescrita como:

$$P_{\text{ext}} = -\frac{k|E|^2}{2\omega\mu} \text{Re} \left\{ \frac{e^{-ikr}}{ikr} \int_A e^{ikz} \vec{X}^* \cdot \hat{e}_x dA + \right. \\ \left. -\frac{e^{ikr}}{ikr} \left[\int_A e^{-ikz} \cos \theta \vec{X} \cdot \hat{e}_x dA - \int_A e^{-ikz} \sin \theta \cos \phi \vec{X} \cdot \hat{e}_z dA \right] \right\}, \quad (2.37)$$

En el límite $kr \rightarrow \infty$ la potencia de extinción toma el valor:

$$P_{\text{ext}} = I_{\text{inc}} \frac{4\pi}{k^2} \text{Re} \left\{ (\vec{X} \cdot \hat{e}_x) \Big|_{\theta=0} \right\}, \quad (2.38)$$

donde I_{inc} es la irradiancia incidente:

$$I_{\text{inc}} = |\langle \vec{S}_{\text{inc}} \rangle|^2 = \frac{k}{2\omega\mu} |\vec{E}_{\text{inc}}|^2, \quad (2.39)$$

por último, de las ecuaciones (2.38) y (2.39) la sección transversal de extinción queda como:

$$C_{\text{ext}} = \frac{P_{\text{ext}}}{I_{\text{inc}}} = \frac{4\pi}{k^2} \text{Re} \left\{ (\vec{X} \cdot \hat{e}_x) \Big|_{\theta=0} \right\}. \quad (2.40)$$

La ecuación (2.40) es una forma particular del *teorema óptico* [34] y es aplicada a fenómenos de dispersión que involucran ondas acústicas, electromagnéticas y partículas elementales, y nos dice que la extinción depende sólo de la amplitud de dispersión en la dirección hacia adelante ($\theta = 0$).

A continuación, procedemos a determinar la razón a la cual la energía es dispersada a través de la superficie A , es decir, P_{dis} :

$$P_{\text{dis}} = \int_A \langle \vec{S}_{\text{dis}} \rangle \cdot \hat{e}_r dA, \\ = \frac{1}{2} \frac{k}{\omega\mu} \text{Re} \int_A (\vec{E}_{\text{dis}} \times \hat{e}_r \times \vec{E}_{\text{dis}}) \cdot \hat{e}_r dA, \\ = \frac{k}{2\omega\mu} \text{Re} \int_A |\vec{E}_{\text{dis}}|^2 dA, \quad (2.41)$$

por lo que:

$$C_{\text{dis}} = \frac{P_{\text{dis}}}{I_{\text{inc}}} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{|\vec{X}|^2}{k^2} \sin \theta d\theta d\phi = \int_{4\pi} \frac{|\vec{X}|^2}{k^2} d\Omega, \quad (2.42)$$

la cantidad $|\vec{X}|^2/k^2$ se conoce como *la diferencial de la sección transversal de dispersión* y se denota de manera simbólica por $dC_{\text{dis}}/d\Omega$. Físicamente, representa la cantidad de luz dispersada dentro de una unidad de ángulo sólido en una dirección dada.

Nos resta encontrar el valor de C_{abs} , lo cual se logra calculando simplemente la diferencia de las secciones eficaces de extinción y dispersión: $C_{\text{abs}} = C_{\text{ext}} - C_{\text{dis}}$.

Todos los cálculos hechos anteriormente fueron considerando que el campo incidente estaba linealmente polarizado en dirección \hat{e}_x ; pero si ahora consideramos que tiene una polarización arbitraria $\vec{E}_{\text{inc}} = E_x \hat{e}_x + E_y \hat{e}_y$ y seguimos un procedimiento similar, llegaremos a la siguiente expresión para la sección transversal de extinción:

$$C_{\text{ext}} = \frac{4\pi}{|\vec{E}_{\text{inc}}|^2 k^2} \text{Re} \left\{ (\vec{E}_{\text{inc}}^* \cdot \vec{T}) \Big|_{\theta=0} \right\}, \quad (2.43)$$

con $\vec{T} = E_x \vec{X} + E_y \vec{Y}$; siendo \vec{X} y \vec{Y} los vectores de amplitud de dispersión para luz incidente polarizada en dirección \hat{e}_x, \hat{e}_y , respectivamente.

En términos de \vec{T} , la sección transversal de dispersión se convierte en:

$$C_{\text{dis}} = \int_{4\pi} \frac{|\vec{T}|^2}{|\vec{E}_{\text{inc}}|^2 k^2} d\Omega, \quad (2.44)$$

donde hemos usado la expresión correspondiente para el campo dispersado:

$$\vec{E}_{\text{dis}} = \frac{e^{ikr}}{-ikr} \vec{T}.$$

El caso general ocurre cuando tenemos luz incidente no polarizada donde $\langle E_x E_x^* \rangle = \langle E_y E_y^* \rangle$ y $\langle E_x E_y^* \rangle = \langle E_y^* E_x \rangle = 0$ lo que nos da:

$$C_{\text{ext}} = \frac{1}{2} (C_{\text{ext},x} + C_{\text{ext},y}) \quad \text{y} \quad C_{\text{dis}} = \frac{1}{2} (C_{\text{dis},x} + C_{\text{dis},y}), \quad (2.45)$$

y los subíndices x, y indican las secciones transversales correspondientes a luz incidente polarizada en dirección \hat{e}_x o \hat{e}_y .

2.2. Eficiencias ópticas de un objeto dispersor esférico

La solución analítica a las ecuaciones de Maxwell para el problema de dispersión y absorción por una partícula esférica, fue resuelto de manera independiente por

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.2. EFICIENCIAS ÓPTICAS DE UN OBJETO DISPERSOR ESFÉRICO

Lorenz en 1890 y por Mie en 1908 [2], y recibe el nombre de *teoría de Mie* o *teoría de Lorenz-Mie*, nosotros nos referiremos a dicha solución simplemente como la teoría de Mie.

Gustav Mie, motivado por entender la variación de colores que mostraban pequeñas partículas coloidales de oro suspendidas en agua, desarrolló la solución a las ecuaciones de Maxwell para una partícula de tamaño arbitrario, isotrópica, homogénea y de material de propiedades ópticas lineales. Una descripción completa de la teoría de Mie es detallada en el libro de Bohren [35], quien muestra uno de los caminos a seguir para hallar la solución a las ecuaciones de Maxwell de un dispersor esférico, consiste en expandir el campo EM de la onda incidente, dispersado y el del interior de la esfera en armónicos esféricos vectoriales. Imponiendo las condiciones apropiadas en la frontera entre la esfera y el medio que la rodea, es posible calcular los coeficientes de expansión del campo dispersado. De tal manera que una vez conocido el campo dispersado se puede obtener la eficiencia de dispersión y absorción.

La teoría de Mie se aplica en el estudio de sistemas meteorológicos donde hay efectos de dispersión por nubes; en la dispersión de energía de radares por gotas de lluvia, en el estudio de la apariencia de materiales como la leche o tejido biológico, también resulta una herramienta importante en la caracterización óptica de partículas, donde al respecto podemos citar a L. Colleen y colaboradores, quienes recurrieron a dicha teoría para explicar las propiedades ópticas de nanocascarones de oro [36]. El uso permanente de la teoría de Mie se debe a que proporciona una idea general sobre el comportamiento de un objeto dispersor y por ello resulta conveniente a primera aproximación suponer a los dispersores como esferas.

Por nuestra parte, la teoría de Mie nos ha sido una herramienta útil para comprender el comportamiento general de un objeto dispersor cuando variamos el tamaño, tal como lo haremos ver a continuación.

De acuerdo con la teoría de Mie, las eficiencias ópticas de una partícula esférica homogénea de radio a están dadas por:

$$C_{\text{dis}} = \frac{P_{\text{dis}}}{I_{\text{inc}}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2), \quad (2.46)$$

$$C_{\text{ext}} = \frac{P_{\text{ext}}}{I_{\text{inc}}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}\{a_n + b_n\}. \quad (2.47)$$

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS
2.2. EFICIENCIAS ÓPTICAS DE UN OBJETO DISPERSOR ESFÉRICO

donde los coeficientes a_n y b_n se expresan como:

$$\begin{aligned} a_n &= \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\zeta'_n(x) - \zeta_n(x)\psi'_n(mx)}, \\ b_n &= \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\zeta'_n(x) - m\zeta_n(x)\psi'_n(mx)}, \end{aligned} \quad (2.48)$$

y donde ψ_n , ζ_n son las funciones de Riccati-Bessel, la prima (') indica derivada con respecto al argumento entre paréntesis. x es el parámetro de tamaño y m la razón entre los índices de refracción del medio N_{med} y de la esfera N_{esf} :

$$x \equiv ka = \frac{2\pi N_{\text{med}}a}{\lambda}, \quad m = \frac{N_{\text{esf}}}{N_{\text{med}}}. \quad (2.49)$$

Por lo que la teoría de Mie nos dice que el comportamiento de las propiedades ópticas de una esfera, dependen de la razón entre el tamaño de la partícula y la longitud de onda de la radiación incidente. Para reafirmar el conocimiento de ésta información nosotros estudiamos partículas esféricas de plata de diferentes tamaños.

Las eficiencias de absorción, dispersión y extinción para una esfera de radio arbitrario las hemos calculado usando un programa escrito en lenguaje FORTRAN por el colega I. Sosa. Las ecuaciones (2.46) y (2.47) son series infinitas, pero para fines numéricos es necesario acotar dichas series, el programa empleado acota la serie cuando se tiene $|a_n^2 + b_n^2| < 10^{-60}$, con lo que los cálculos son prácticamente inmediatos, tardan del orden de segundos y se pueden ejecutar en cualquier PC. Las eficiencias ópticas de nanoesferas de plata, oro y cobre las calculamos empleando la función dieléctrica del material en bulto medida experimentalmente por Johnson y Christy [37], además consideramos que las nanoesferas están en el vacío, por lo que $x = 2\pi a/\lambda$ y $m = N_{\text{esf}}$; cuando no sea el caso, lo especificaremos de manera oportuna.

En la fig. (2.7) se muestran las eficiencias de absorción Q_{abs} y dispersión Q_{dis} de esferas de plata de radio 5, 10, 30 y 50 nm. Al comparar Q_{abs} con Q_{dis} podemos apreciar que los efectos de absorción dominan en los espectros de las partículas con tamaño ≤ 10 nm, pero conforme aumenta el tamaño los efectos de dispersión adquieren mayor importancia. En cuanto a la dispersión por nanoesferas de plata, de la fig. (2.7), podemos observar que el comportamiento en función del tamaño de la esfera es muy diferente al que se observa en los espectros de absorción. El máximo del pico se va corriendo hacia longitudes de onda mayores conforme se incrementa el radio de la esfera, mostrando un espectro asimétrico alrededor del pico.

En todos los casos mostrados en la fig. (2.7), observamos que las eficiencias presentan un mínimo local alrededor de 320 nm, dicho mínimo corresponde a la longitud de onda para la cual, tanto la parte real como la imaginaria de la función dieléctrica de la plata son casi cero. Por lo tanto, dicha característica del espectro

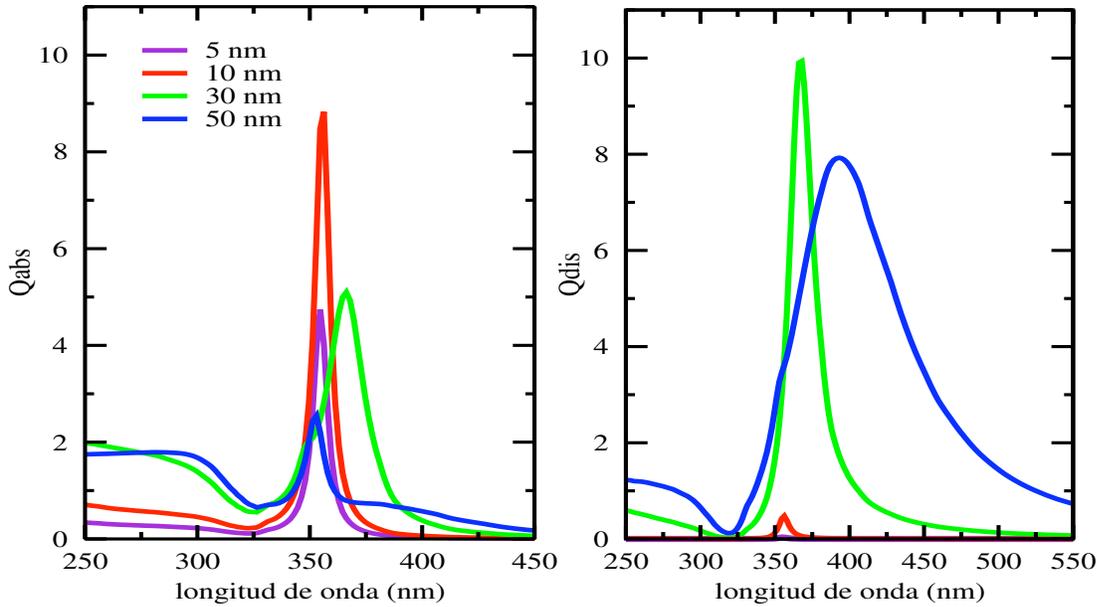


Figura 2.7: Absorción y dispersión de nanopartículas esféricas de plata en función del radio.

resulta ser inherente de las propiedades del material y por ende no depende del tamaño ni de la geometría de la partícula. Además, para todos los casos la curva del espectro de absorción para longitudes menores a 320 nm es muy parecida, sólo difieren ligeramente en intensidad. Tal región se ve dominada por las transiciones electrónicas interbanda de la plata, las cuales se ven poco alteradas por el tamaño de la partícula y por ello los espectros resultan ser prácticamente independientes del tamaño.

En el apéndice A mostramos la contribución de los efectos inter e intrabanda a la función dieléctrica de la plata, oro y cobre; además mostramos como dichas contribuciones influyen en la respuesta óptica de nanoesferas de oro y cobre. Dada la dificultad que se presenta en las NPs de oro y cobre para identificar la posición y número de las RPS, en lo que resta de la presente sección y del capítulo hacemos un análisis sólo de la respuesta óptica de NPs de plata, ya que de los tres metales en estudio, es el que mejor nos permite visualizar las RPS, tal como lo mostraremos a lo largo de éste trabajo.

Cuando estudiamos partículas esféricas de plata con tamaño ≤ 10 nm, vimos que la intensidad de su eficiencia de absorción crece linealmente con el radio de la esfera, además de mostrar un sólo pico muy pronunciado localizado en $\lambda = 356$ nm. Dicho pico está asociado al modo de polarización superficial de la esfera, el cual se debe a la resonancia de plasma de los metales, o sea, al desplazamiento de la nube de electrones libres respecto de los núcleos. En el caso de partículas con tamaño

≤ 10 nm, el pico se asocia a una distribución superficial de carga dipolar. Por otro lado, nosotros observamos que el pico de absorción para partículas mayores a 20 nm se corre hacia longitudes de onda mayores a 356 nm, pero además conforme aumenta el tamaño de la partícula el espectro se va ensanchando y surgen otros picos, ello se debe a que las dimensiones de la partícula se vuelven comparables con la longitud de onda del campo eléctrico, entonces los electrones libres se ven desfasados entre sí y se generan distribuciones de carga cuadrupolar, octupolar, etc.

Para entender mejor los fenómenos que determinan las líneas espectrales vamos a analizar tres fenómenos de absorción relacionados con el tamaño de la partícula. El primero de ellos tiene que ver con la absorción debida a la resonancia de plasmones de superficie en el metal. El segundo fenómeno se debe a la relación entre el camino libre medio de los electrones de conducción y el tamaño finito de la partícula. El tercer fenómeno que estudiamos está relacionado con el amortiguamiento del movimiento de los electrones ocasionado por efectos de radiación.

2.3. Absorción por plasmones de superficie

Vamos a considerar una partícula hecha de un material isotrópico homogéneo con una función dieléctrica dependiente de la frecuencia $\epsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega)$ y una susceptibilidad dieléctrica compleja, $\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$. La partícula considerada es de forma arbitraria, pero mucho más pequeña que la longitud de onda de la luz incidente, así que los efectos de retardo pueden ser despreciados. El campo eléctrico de la luz incidente es considerado, de manera aproximada, como un campo espacialmente uniforme que oscila a una frecuencia ω . Bajo este marco, el fenómeno que origina la absorción de energía EM está asociada a los modos normales de polarización de la partícula, los cuales están caracterizados por un campo de polarización $\vec{P}(\vec{r})$, que es una función continua de la posición y que varía lentamente en la escala de distancias interatómicas. Cuando los efectos de retardo son despreciados, los modos normales son clasificados en tres tipos: a) modos transversales; que cumplen $\nabla \cdot \vec{P} = 0$ en todas partes, y ocurren a una frecuencia característica ω_T , b) modos longitudinales; con $\nabla \times \vec{P} = 0$ en todas partes, y a una frecuencia característica ω_L , c) modos de superficie; con $\nabla \cdot \vec{P} = \nabla \times \vec{P} = 0$ dentro de la partícula, pero con $\nabla \cdot \vec{P} \neq 0$ en su superficie; éstos modos no están localizados necesariamente cerca de la superficie, como su nombre lo hace suponer, sino que el término de superficie se debe a que están acompañados por carga de polarización $\nabla \cdot \vec{P}$ sobre la superficie. Los modos de polarización longitudinal tienen carga de polarización dentro de la partícula y los modos transversales no tienen carga de polarización en ninguna parte. R. Fuchs mostró que la absorción óptica de partículas pequeñas está asociada con la distribución de carga de polarización de superficie [38]. Los modos de superficie son comúnmente llamados plasmones de superficie, y la frecuencia a la cual son excitados la nombramos la resonancia del

plasmón de superficie (RPS).

Los plasmones de superficie son característicos del espectro de absorción de nanopartículas; de tal manera que el espectro de una partícula pequeña presenta estructura donde no la había en el material en bulto, e incluso puede tener mucha estructura donde sólo había una banda de absorción. La forma de la nanopartícula, el tamaño, la variación de la función dieléctrica y el medio en el que se encuentra determinan el número, posición y ancho de los modos de superficie o plasmones como se mostrará a lo largo de este trabajo.

2.3.1. Modos de superficie en una esfera

La solución de Mie nos dice que para partículas muchísimo más pequeñas que la longitud de onda incidente ($x \rightarrow 0$) y con $|m|$ finito, el coeficiente a_n domina si ocurre que [35]:

$$m^2 = -\frac{n+1}{n} \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots, \quad (2.50)$$

A las frecuencias donde la condición (2.50) se satisface, el correspondiente coeficiente de dispersión a_n es infinito. En general, tales frecuencias son complejas y corresponden a modos virtuales. Sin embargo, a frecuencias reales cercanas a las complejas, los coeficientes de dispersión son muy grandes. Por lo que, a la frecuencia a la cual la ecuación (2.50) se satisface de manera aproximada, existe un máximo o resonancia. Los modos normales asociados a éstas frecuencias son los modos de superficie.

El modo de orden más bajo corresponde a $n = 1$, es uniforme a través de la esfera y se le conoce como *modo de polarización uniforme* o *modo dipolar*.

Para esferas suficientemente pequeñas domina a_1 y entonces para $n = 1$, de la ecuación (2.50) tenemos:

$$m^2 = \left(\frac{N_{\text{esf}}}{N_{\text{med}}} \right)^2 = -2, \quad (2.51)$$

Recordemos que definimos $m \equiv N_{\text{esf}}/N_{\text{med}}$ y que los índices de refracción a su vez están relacionados con las permitividades, $N_{\text{esf}}^2 = c^2 \varepsilon_{\text{esf}} \mu_{\text{esf}}$ y $N_{\text{med}}^2 = c^2 \varepsilon_{\text{med}} \mu_{\text{med}}$, entonces podemos escribir la relación (2.51) como ²:

$$\varepsilon_{\text{esf}} = \varepsilon' + i\varepsilon'' = -2\varepsilon_{\text{med}}, \quad (2.52)$$

donde ε_{med} es la permitividad del medio que rodea la esfera. Si suponemos que el medio es no absorbente entonces $\varepsilon'' = 0$ y la expresión anterior se reduce a:

$$\varepsilon' = -2\varepsilon_{\text{med}}, \quad (2.53)$$

²Hemos considerado que son medios no magnéticos, $\mu_{\text{esf}} = \mu_{\text{med}} = \mu_0$.

en otras palabras, el plasmón de superficie de una esfera pequeña asociado al modo $n = 1$ es excitado cuando se cumple la condición $\varepsilon_{\text{esf}} = -2\varepsilon_{\text{med}}$.

Nosotros habíamos observado un pico en el espectro de absorción de partículas menores a 10 nm, el cual se encuentra en $\lambda = 356$ nm, longitud de onda a la cual la función dieléctrica de la plata es cercana a -2, por lo tanto el pico observado corresponde a la resonancia del plasmón de superficie dipolar.

2.3.2. Esfera pequeña comparada con λ y la aproximación electrostática

Si truncamos las series de los coeficientes a_n y b_n hasta términos de orden x^6 y consideramos que $|m|x \ll 1$ obtenemos las expresiones para las eficiencias de extinción y dispersión hasta términos de orden x^4 escritas como:

$$Q_{\text{ext}} = 4xIm \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \left[1 + \frac{x^2}{15} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \frac{m^4 + 27m^2 + 38}{2m^2 + 3} \right] \right\} + \frac{8}{3} x^4 Re \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\}^2, \quad (2.54)$$

$$Q_{\text{dis}} = \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2. \quad (2.55)$$

La eficiencia de absorción, Q_{abs} , es calculada a partir de la diferencia $Q_{\text{ext}} - Q_{\text{dis}}$. Para cuando $|m|x \ll 1$, la eficiencia de absorción se convierte de manera aproximada en:

$$Q_{\text{abs}} = 4xIm \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\}, \quad (2.56)$$

lo cual se satisface para x suficientemente pequeño.

Si la razón $(m^2 - 1)/(m^2 + 2)$ depende débilmente de la longitud de onda, lo cual por ejemplo no aplica para partículas metálicas, entonces para tamaños suficientemente pequeños $Q_{\text{abs}} \propto 1/\lambda$, $Q_{\text{dis}} \propto 1/\lambda^4$. Para partículas con un parámetro de tamaño pequeño, sin tomar en cuenta su forma, si la extinción es dominada por la absorción entonces el espectro de extinción varía como $1/\lambda$, pero si es dominada por la dispersión entonces varía como $1/\lambda^4$ y se le conoce como dispersión de Rayleigh.

Las eficiencias de absorción y dispersión de una esfera pequeña que cumple $x \ll 1$, $|m|x \ll 1$ escritas en términos de las permitividades son:

$$Q_{\text{abs}} = 4xIm \left\{ \frac{\varepsilon_{\text{esf}} - \varepsilon_{\text{med}}}{\varepsilon_{\text{esf}} + 2\varepsilon_{\text{med}}} \right\}, \quad Q_{\text{dis}} = \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{\varepsilon_{\text{esf}} - \varepsilon_{\text{med}}}{\varepsilon_{\text{esf}} + 2\varepsilon_{\text{med}}} \right|^2, \quad (2.57)$$

y se les conoce como eficiencias ópticas en la aproximación dipolar.

En la fig. (2.8) graficamos la eficiencia de extinción obtenida con teoría de Mie y la calculada en la aproximación dipolar (ecuaciones 2.57). Los espectros corresponden a esferas de plata de radio 7 y 20 nm, tamaños para los cuales $C_{\text{ext}} \sim C_{\text{abs}}$, para los cálculos tomamos la función dieléctrica de la plata en bulk.

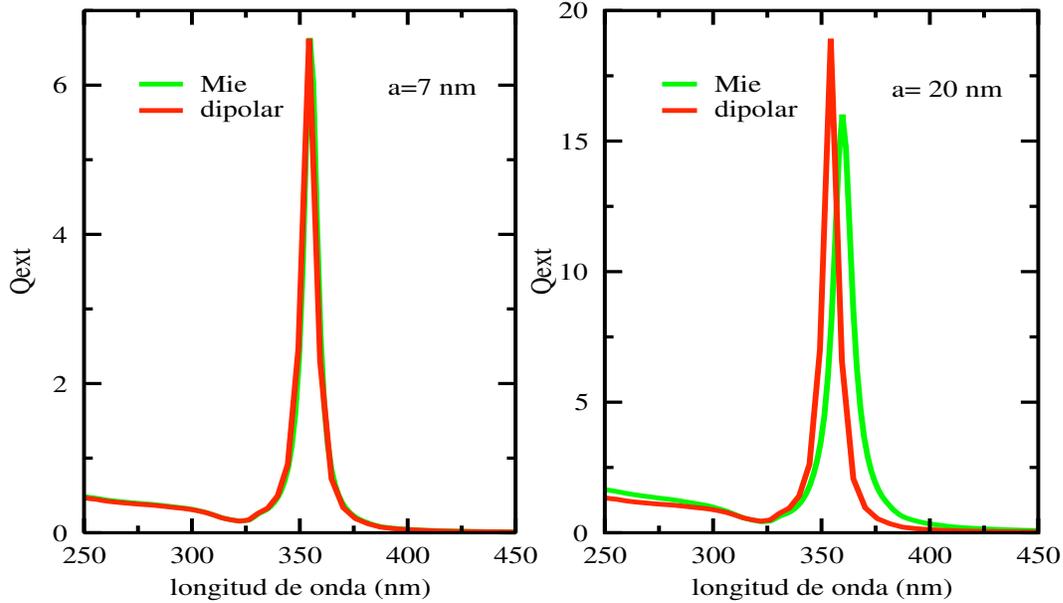


Figura 2.8: Eficiencia de extinción de esferas de plata de radio $a = 7$ nm y 20 nm.

De la fig. (2.8) y nuestros cálculos podemos concluir que la aproximación dipolar es una buena aproximación a la respuesta óptica de esferas de radio menor a 10 nm. La RPS está localizada en 356 nm y se asocia a una configuración dipolar de carga sobre la superficie de la partícula, tal como se aprecia en la figura (2.9), dicha configuración es consecuencia de que todos los electrones de la esfera experimentan la misma fase del campo eléctrico incidente.

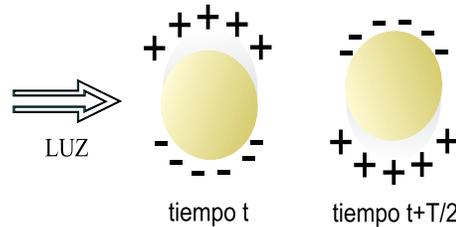


Figura 2.9: Oscilación de electrones de conducción alrededor de los núcleos formando una distribución de carga dipolar. T es el periodo de oscilación de la onda EM.

La razón $(\epsilon_{\text{esf}} - \epsilon_{\text{med}})/(\epsilon_{\text{esf}} + 2\epsilon_{\text{med}})$ que aparece en las ecuaciones (2.57), también

se presenta en el problema de una esfera bajo un campo eléctrico estático uniforme. Lo cual sugiere una conexión entre la electrostática y la dispersión de partículas pequeñas comparadas con la longitud de onda.

Consideramos la interacción de la luz con una partícula esférica que es mucho más pequeña que la longitud de onda de la luz, bajo estas circunstancias, el campo eléctrico de la luz puede ser tomado como constante, y la interacción es gobernada por la electrostática en vez de la electrodinámica, a ésta aproximación se le conoce como la aproximación electrostática.

El problema de una esfera de radio a , homogénea e isotrópica dentro de un medio con permitividad ε_m , y bajo un campo electrostático uniforme, es estudiado y resuelto en, por ejemplo, las referencias [32] y [39]. La solución indica que el campo fuera de la esfera es el resultado de la superposición del campo aplicado y el campo producido por un dipolo ideal con momento dipolar $\vec{p} = \varepsilon_m \alpha \vec{E}_0$, con una polarizabilidad definida como:

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon_{\text{esf}} - \varepsilon_{\text{med}}}{\varepsilon_{\text{esf}} + 2\varepsilon_{\text{med}}}. \quad (2.58)$$

Ahora bien, para el problema de dispersión que nos ocupa, y en base a lo anterior, vamos a considerar una onda plana incidente y a sustituir la esfera por un dipolo ideal con momento dipolar $\alpha \vec{E}_0$, donde las permitividades son las correspondientes a la frecuencia de la onda incidente. El dipolo ideal oscila a la misma frecuencia de la onda plana y por ende emite radiación. Una vez conocido el campo radiado por el dipolo ³ se pueden calcular sus secciones eficaces de extinción y dispersión:

$$C_{\text{ext}} = k \text{Im}\{\alpha\} = \pi a^2 4x \text{Im}\left\{ \frac{\varepsilon_{\text{esf}} - \varepsilon_{\text{med}}}{\varepsilon_{\text{esf}} + 2\varepsilon_{\text{med}}} \right\}, \quad (2.59)$$

$$C_{\text{dis}} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \pi a^2 \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{\varepsilon_{\text{esf}} - \varepsilon_{\text{med}}}{\varepsilon_{\text{esf}} + 2\varepsilon_{\text{med}}} \right|^2, \quad (2.60)$$

La ecuación (2.59) es exacta sólo si la contribución de la dispersión es mucho más pequeña que la absorción, ya que en realidad tenemos $C_{\text{abs}} = k \text{Im}\{\alpha\}$. Las expresiones (2.59) y (2.60) son similares a las obtenidas en (2.57). Aclaremos un poco más el porqué de ésta similitud. Para un instante cualquiera, la amplitud de la onda incidente es $E_0 \exp(ikz)$ y si $x = ka \ll 1$ entonces $\exp(ika) \simeq 1$, por consiguiente el campo es aproximadamente uniforme sobre la región que ocupa la esfera (igual que en el caso electrostático). Sin embargo, no podemos esperar que el campo en la esfera sea uniforme cuando el campo externo es una onda plana, a menos que $2\pi \text{Im}\{N\}a/\lambda \ll 1$, con N el índice de refracción complejo. Además, el campo cambia cada tiempo $\tau = 1/\omega$ y el tiempo τ requerido para que la señal se

³El campo radiado por un dipolo ideal oscilante es calculado de manera detallada en, por ejemplo, la referencia [32].

propague a través de la esfera es del orden de $aRe\{N\}/c$, donde c es la velocidad de la luz en el vacío y hemos supuesto que la velocidad de grupo coincide con la velocidad de la señal y que la velocidad de grupo y la de fase son aproximadamente iguales (estas condiciones son satisfechas a λ s no muy cercanas a las bandas de absorción), requiriéndose que $2\pi Re\{N\}a/\lambda \ll 1$. Para que finalmente, las condiciones anteriores se combinen en una sola: $|m|x \ll 1$.

Conforme aumenta el tamaño de la partícula, esferas mayores a $a = 20$ nm presentan desacuerdos entre la aproximación dipolar y la solución de Mie, los cuales son principalmente en la intensidad, ancho y posición del plasmón, tal como se aprecia en la gráfica derecha de la fig. (2.8). Esto se debe a que los términos multipolares van adquiriendo mayor importancia conforme se incrementa el tamaño de la esfera, es decir, hay un desfase en los electrones de conducción porque el campo eléctrico incidente ya no se puede seguir considerando uniforme en el espacio. Kelly y colaboradores [40] obtuvieron las expresiones para las eficiencias de extinción y dispersión bajo la aproximación cuasi estática considerando términos dipolares y cuadrupolares:

$$Q_{\text{ext}} = 4xIm \left[g_d + \frac{x^2}{12}g_q + \frac{x^2}{30}(\epsilon_{\text{esf}} - 1) \right], \quad (2.61)$$

$$Q_{\text{dis}} = \frac{8}{3}x^4 \left\{ |g_d|^2 + \frac{x^4}{240}|g_q|^2 + \frac{x^4}{900}|\epsilon_{\text{esf}} - 1|^2 \right\}, \quad (2.62)$$

donde ϵ_{esf} es la función dieléctrica del material dependiente sólo de la frecuencia y

$$g_d = \frac{\epsilon_{\text{esf}} - \epsilon_{\text{med}}}{\epsilon_{\text{esf}} + 2\epsilon_{\text{med}}}; \quad g_q = \frac{\epsilon_{\text{esf}} - \epsilon_{\text{med}}}{\epsilon_{\text{esf}} + 3/2\epsilon_{\text{med}}}. \quad (2.63)$$

Nosotros empleamos las ecuaciones (2.61) y (2.62) para hacer un estudio detallado sobre la influencia de los términos dipolares y cuadrupolares en función del tamaño de la esfera, y encontramos que, para partículas de tamaño mayor a 30 nm, los términos cuadrupolares empiezan a ser importantes [41]. En la fig. (2.10) graficamos la contribución del modo cuadrupolar al espectro de esferas con tamaño 7 y 40 nm, en el primer caso la contribución cuadrupolar es prácticamente nula, sin embargo, conforme se aumenta el tamaño, la contribución cuadrupolar se vuelve significativa y por eso para el segundo caso, se aprecian dos picos, el modo dipolar localizado a una longitud de onda de 378 nm y el modo cuadrupolar en 351 nm. Ambos modos, dipolar y cuadrupolar, no dependen del tamaño de la partícula así que su posición siempre es la misma, tal como se ve de las ecuaciones (2.61) y (2.62).

Kumbhar y colaboradores [42] lograron la síntesis de partículas de plata de diferentes tamaños, y verificaron las predicciones teóricas al identificar de manera experimental plasmones dipolares y cuadrupolares para partículas en el rango de 10 a 50 nm; ellos encontraron que los plasmones dipolares se localizaban en longitudes

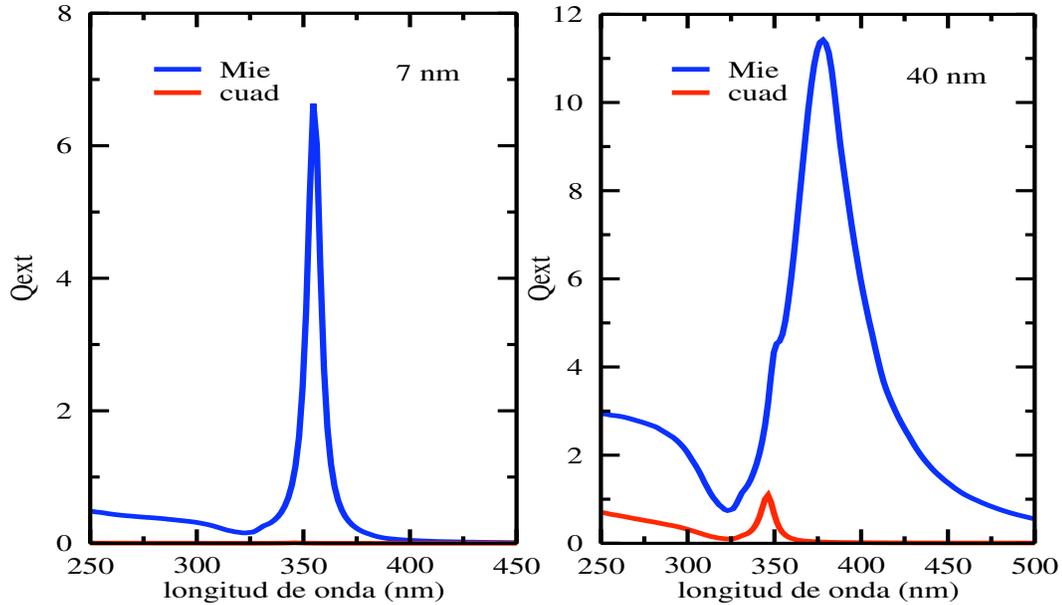


Figura 2.10: Eficiencia de extinción de esferas de plata de radio $a = 7$ nm y 40 nm.

de onda mayores que los cuadrupolares y que, conforme hay un aumento de tamaño, el plasmón dipolar se corre hacia longitudes de onda mayores, lo cual concuerda con lo observado por nosotros; para tamaños mayores a 140 nm identificaron plasmones de superficie asociados a distribuciones de carga octupolar y hexadecapolar.

2.4. Absorción por efectos de tamaño finito

En partículas de forma arbitraria y de diámetro menor a un nm (aproximadamente con 40 átomos o menos), el número de niveles de energía de un sólo electrón es del orden del número de átomos en el aglomerado, por lo que hablamos de estados discretos y para su estudio es necesario tomar en cuenta física cuántica. En estos sistemas los electrones de valencia no pueden ser acelerados por un campo eléctrico externo, pero son capaces de cambiar su energía sólo a través de transiciones entre los eigen estados cuantizados. A los cambios que sufren las propiedades electrónicas de partículas causados por la discretización de los niveles de energía se les conoce como efectos de tamaño cuántico (ETC). El espaciamiento entre los niveles de energía depende del tamaño de la partícula, Kreibig propuso que si su diámetro d es menor a un diámetro crítico d_c los ETC deben ser considerados [43]. d_c es influenciado por la forma de la estructura cristalina, por impurezas y por la naturaleza de la matriz que hospeda a la partícula [44]. Si el diámetro de la partícula es mayor a d_c entonces la banda de conducción es casi continua tal como ocurre en el material en bulto, donde los conceptos de camino libre medio,

o una frecuencia de colisión, tienen sentido y pueden ser usados para calcular la conductividad. En partículas pequeñas, el camino libre se vuelve dependiente del tamaño debido a un aumento de la dispersión por la superficie de la partícula. Kreibig encontró que una teoría de efectos de camino libre, o de tamaño finito (ETF), funciona bien para partículas de radio mayor a 2 nm [43].

Gran parte de los resultados que mostraremos más adelante, corresponden a partículas con un volumen equivalente al de una esfera de radio ≤ 10 nm, por lo que nos fue necesario considerar ETF.

La teoría de ETF está basada en el modelo de Drude y da una expresión para la frecuencia de colisión γ dependiente del tamaño. La superficie de la partícula es considerada como un dispersor de los electrones de conducción y suponiendo que los electrones son reflejados difusamente, γ puede ser escrita como [43]:

$$\gamma = \gamma_{\text{bulto}} + \frac{v_F}{L}, \quad (2.64)$$

donde γ_{bulto} es la constante de amortiguamiento del material en bulto ($\gamma_{\text{bulto}} = 1/\tau$), v_F es la velocidad de Fermi y L es el camino libre medio de un electrón.

La función dieléctrica puede ser escrita como la suma de dos partes, una debida a los electrones libres (transiciones intrabanda) y la otra a electrones ligados (transiciones interbanda):

$$\epsilon_{\text{bulto}}(\omega) = \epsilon_{\text{inter}}(\omega) + \epsilon_{\text{intra}}(\omega), \quad (2.65)$$

donde $\epsilon_{\text{intra}}(\omega)$ es bien modelada por Drude (A.3).

Para metales como el cobre y el oro predomina la contribución interbanda cerca de la frecuencia de resonancia, pero para el caso de la plata y el aluminio, domina el término de los electrones libres y por ello los ETF son importantes en éste tipo de metales, de tal manera que es necesario reconsiderar una expresión para la función dieléctrica donde intervenga el tamaño de la partícula :

$$\epsilon(\omega, a) = \epsilon_{\text{inter}}(\omega) + \epsilon_{e\text{-libres}}(\omega, a), \quad (2.66)$$

estudios previos realizados por Kreibig muestran que $\epsilon_{\text{inter}}(\omega)$ puede considerarse como independiente del tamaño [43]. Usando la corrección (2.64) para el caso de una esfera donde se puede tomar $L = a$, la nueva expresión para la función dieléctrica debida a electrones libres es:

$$\epsilon_{e\text{-libres}}(\omega, a) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega[\omega + i\gamma_{\text{bulto}} + iv_F/a]}, \quad (2.67)$$

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS
2.4. ABSORCIÓN POR EFECTOS DE TAMAÑO FINITO

De las ecuaciones (2.65), (2.66) y (2.67) tenemos una expresión para la función dieléctrica de partículas metálicas pequeñas:

$$\epsilon(\omega, a) = \epsilon_{\text{bulto}}(\omega) - \epsilon_{\text{intra}} + \left\{ 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega[\omega + i\gamma_{\text{bulto}} + iv_F/a]} \right\}. \quad (2.68)$$

Cerca de la frecuencia de plasma en los metales ocurre $\omega^2 \gg \gamma^2$ y de manera aproximada la función dieléctrica de Drude se comporta como:

$$\begin{aligned} \epsilon' &\approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \\ \epsilon'' &\approx \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \gamma = \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \left(\gamma_{\text{bulto}} + \frac{v_F}{a} \right), \end{aligned} \quad (2.69)$$

podemos ver que los efectos de tamaño finito sobre la parte real de la función dieléctrica no son importantes, pero para la parte imaginaria sí resultan relevantes.

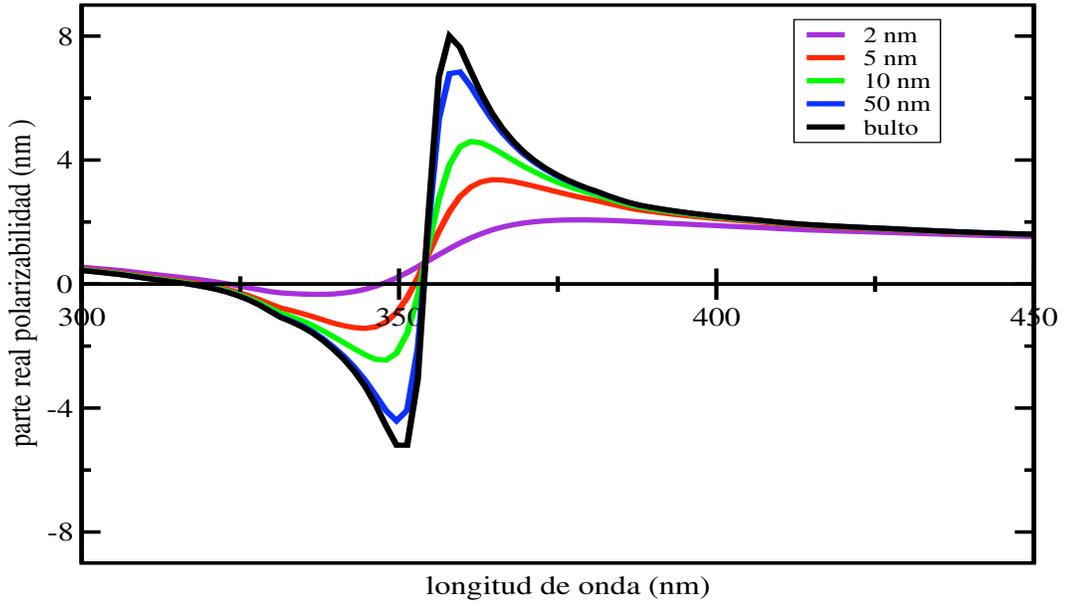


Figura 2.11: Polarizabilidad dipolar de la Ag para esferas de diferente radio considerando los efectos de tamaño finito.

En la fig. (2.11) hemos graficado, considerando los efectos de tamaño finito, la parte real de la polarizabilidad dipolar de una esfera de plata con diferentes radios, 2, 5, 10 y 50 nm, dada por:

$$\alpha^{dip}(\lambda, a) \propto \frac{\epsilon(\lambda, a) - 1}{\epsilon(\lambda, a) + 2}$$

donde a es el radio de la esfera. La fig. (2.11) nos muestra que la posición de la resonancia del plasmón de superficie dipolar no depende del tamaño de la partícula

y se encuentra en 356 nm cuando la partícula está en el vacío. También podemos apreciar que los efectos de tamaño finito son considerables para radios menores a 15 nm, y a medida que el radio va aumentando, como es de esperarse, dichos efectos van adquiriendo menor relevancia hasta recuperar el comportamiento de la frecuencia de colisión del material en bulto, γ_{bulto} .

Para partículas menores a 10 nm los ETF son considerables, tal como se aprecia en la fig. (2.12), donde mostramos el espectro de extinción de una esfera de plata de $a = 3.5$ y $a = 50$ nm calculados con la teoría de Mie considerando la función dieléctrica experimental del material en bulto (exp) y la función dieléctrica dada por la ecuación (2.68), que considera efectos de tamaño finito (ETF). En la gráfica de la izquierda en la fig. (2.12) mostramos los resultados para $a = 3.5$ nm, donde el FWHM=8 (Full Width at the Half Maximum) nm cuando no se consideran ETF, mientras que el FWHM=27 nm cuando se considera ETF, además la intensidad del primero es casi tres veces mayor que la del segundo, de tal manera que los ETF no modifican la posición del plasmón de superficie pero sí alteran su intensidad y ancho. Conforme aumenta el tamaño de la esfera, los efectos de tamaño finito son cada vez menos importantes, de tal forma que para partículas con $a > 50$ nm la función dieléctrica en bulto reproduce bien las propiedades ópticas de las nanopartículas tal como se aprecia en la gráfica de la derecha en la fig. (2.12).

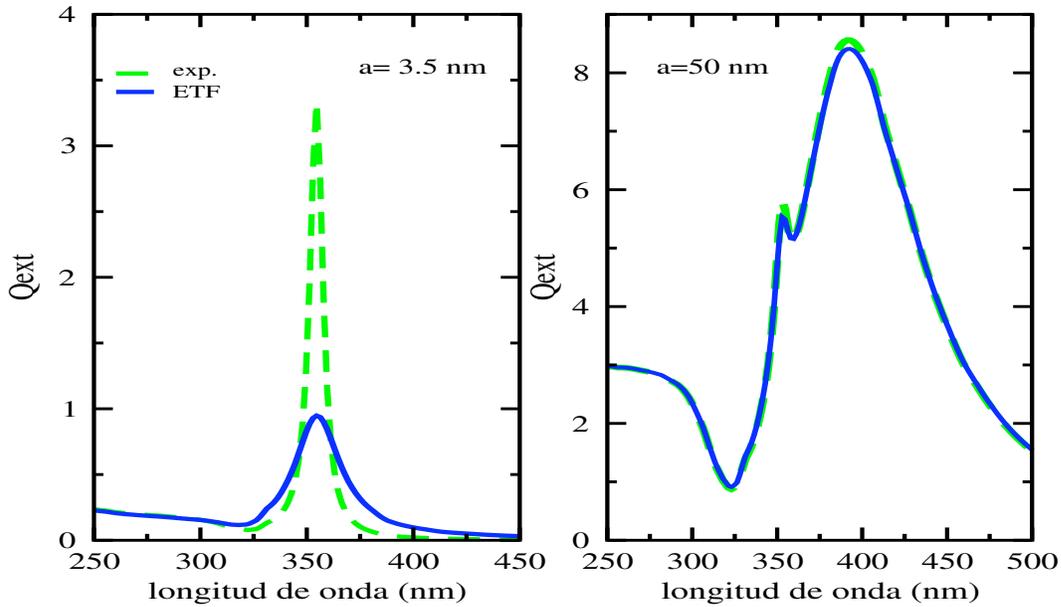


Figura 2.12: Extinción de esferas de plata de radio 3.5 y 50 nm, calculada con la teoría de Mie usando la función dieléctrica con y sin tomar en cuenta efectos de tamaño finito.

2.5. Absorción por efectos de radiación

De los resultados mostrados en la sección 2.3.2 y de nuestros cálculos, podemos decir que la eficiencia de extinción calculada hasta orden dipolar, ecuación (2.57), ya no proporciona buenos resultados para NPs de tamaño mayor a unos 15 nm. Para corregir la teoría es necesario considerar efectos de radiación, para lo cual se requiere considerar [40]:

$$\vec{p} = \alpha[\vec{E} + \vec{E}_{\text{rad}}], \quad (2.70)$$

donde el campo de radiación esta dado por:

$$\vec{E}_{\text{rad}} = \frac{2}{3}ik^3\vec{p} + \frac{k^2}{b}\vec{p}, \quad (2.71)$$

donde b es un parámetro geométrico⁴. El primer término describe amortiguamiento por radiación y está relacionado con el ensanchamiento del plasmón cuando se incrementa el tamaño de la partícula. El segundo término viene de la depolarización de la radiación a traves de la superficie de la partícula debida a una razón finita entre el tamaño de la partícula y la longitud de onda. Éste término de depolarización causa un corrimiento hacia el rojo del plasmón cuando se aumenta el tamaño de la partícula.

Al sustituir \vec{E}_{rad} en la ecuación (2.70) tenemos una expresión de la forma:

$$\vec{p} = \alpha_{\text{rad}}\vec{E}, \quad (2.72)$$

donde $\alpha_{\text{rad}} = \alpha[1 - (2/3)ik^3\alpha - (k^2/b)\alpha]^{-1}$. Entonces la eficiencia de extinción en la aproximación dipolar más efectos de radiación la podemos expresar como:

$$Q_{\text{ext}} = \frac{k}{\pi a^2} \text{Im}\{\alpha_{\text{rad}}\}. \quad (2.73)$$

La fig. (2.13) muestra la Q_{ext} de una esfera de plata de radio 20 nm y otra de 40 nm, ya hemos considerado los efectos de tamaño finito. Comparamos la teoría exacta de Mie con la aproximación dipolar sin y con la corrección radiativa. Como podemos observar la aproximación dipolar junto con la corrección de términos radiativos genera que el plasmón se corra hacia el rojo, sea menos intenso y más ancho. Para la esfera de 20 nm, la aproximación dipolar más la corrección radiativa coincide con la teoría de Mie. Por otro lado, para la esfera de 40 nm, es necesario tomar en cuenta el término dipolar más el cuadrupolar, pero como sólo hemos hecho la corrección por amortiguamiento debido a la radiación al término dipolar, existe una ligera diferencia con el espectro de Mie.

Los cambios en magnitud, posición y ensanchamiento de la respuesta dipolar conforme al incremento de tamaño, son explicados de manera cualitativa por Meier

⁴Si la partícula es una esfera, b es el radio.

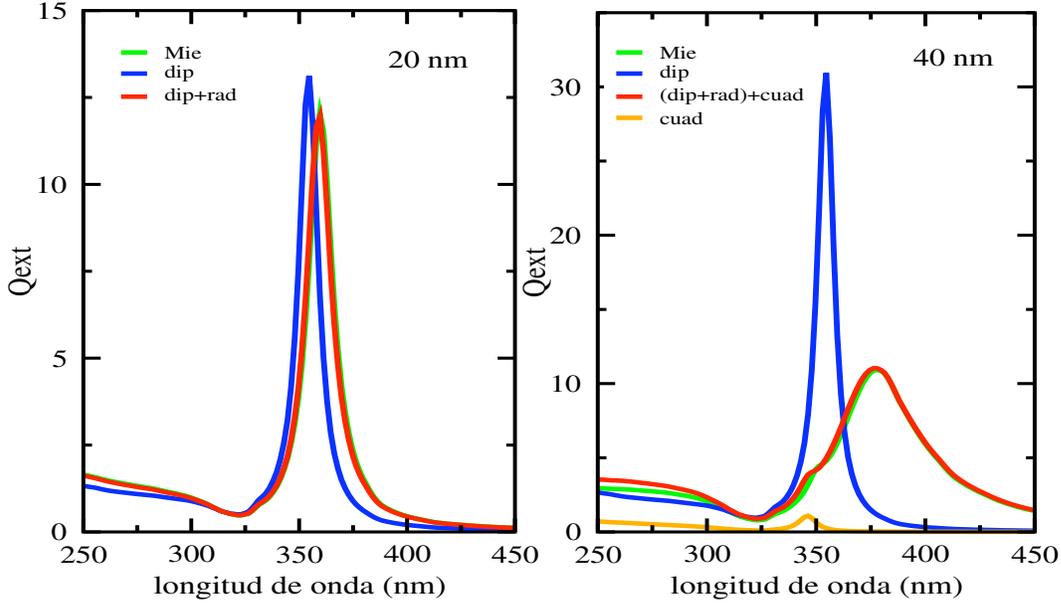


Figura 2.13: Eficiencia de extinción de una esfera de plata de $a = 20$ y otra de 40 nm. Comparación entre la teoría exacta de Mie, la aproximación dipolar con y sin considerar efectos de radiación.

y Wokaun al determinar la polarización de una esfera [45]. Suponiendo que la esfera se polariza de manera homogénea sobre su volumen V , la polarización es calculada como:

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\epsilon - 1)[\vec{E}_{\text{inc}} + \vec{E}_{\text{rad}}], \quad (2.74)$$

donde \vec{E}_{inc} es el campo incidente y \vec{E}_{rad} es un campo radiado por la esfera.

Meier y Wokaun asignaron un momento dipolar $d\vec{p}(\vec{r}) = \vec{P}dV$ a cada elemento de volumen de la esfera $dV(r, \theta, \phi)$; cada elemento de volumen produce un campo de depolarización en el centro de la esfera que está dado por \vec{E}_{rad} . Luego calcularon el campo dipolar retardado ⁵ $d\vec{E}_{\text{rad}}$ generado por cada $d\vec{p}$ en el centro; para finalmente integrar sobre el volumen de la esfera de radio a . Por lo que, el campo radiado queda expresado como:

$$\vec{E}_{\text{rad}} = \left[-\frac{1}{3\varepsilon_0} + \frac{1}{3\varepsilon_0}(ka)^2 + i\frac{2}{3}\frac{1}{3\varepsilon_0}(ka)^3 \right] \vec{P}, \quad (2.75)$$

donde $k = 2\pi/\lambda$. El primer término de la ecuación (2.75) se debe a la polarización en el límite cuasiestático. El término de orden $(ka)^2$, viene del campo de depolarización que depende de la razón entre el radio de la esfera y la longitud de onda de la luz incidente [46]. El término de orden $(ka)^3$, es un efecto de amortiguamiento del dipolo por pérdidas radiativas, de él resulta un ensanchamiento y una fuerte

⁵Meier y Wokaun consideraron el campo dipolar retardado hasta términos de potencia k^3

disminución en la magnitud de la resonancia para partículas de gran volumen.

Finalmente, sustituyendo la ecuación (2.75) en la expresión de la polarización (2.74) tenemos:

$$\vec{P} = 3\epsilon_0 \frac{\epsilon - 1}{(\epsilon + 2) - (\epsilon - 1)(ka)^2 - (\epsilon - 1)i2/3(ka)^3} \vec{E}_{\text{inc}}, \quad (2.76)$$

En conclusión, el campo de depolarización origina que el modo se corra hacia el rojo, es decir, hacia longitudes de onda mayores; mientras que el amortiguamiento por radiación produce una fuerte reducción de la intensidad y hace más ancho el espectro.

2.6. Partículas no esféricas

No sólo el tamaño es importante para la determinación de las propiedades ópticas de una partícula, también la forma tiene un papel relevante. Como ya hemos mencionado, la teoría de Mie ofrece ideas generales sobre el comportamiento de un objeto dispersor de forma arbitraria, sin embargo, las propiedades ópticas de partículas con simetría no esférica pueden resultar muy diferentes de las obtenidas por su "equivalente" esférico. Muchas veces la solución de Mie no reproduce la cantidad de valles y picos observados en los patrones de dispersión de las partículas no esféricas. De ahí el origen de los esfuerzos por desarrollar métodos teóricos o numéricos que contemplen la forma explícita de la partícula para un mejor entendimiento de la dispersión de luz.

Un caso especial de partículas no esféricas son los esferoides, en particular para los oblatos y prolatos es posible bajo la aproximación electrostática, llegar a expresiones exactas de las eficiencias para éste tipo de elipsoides.

2.6.1. Prolatos y oblatos bajo la aproximación electrostática.

La polarizabilidad de partículas elipsoidales puede ser obtenida usando la aproximación electrostática, y por eso, bajo ésta aproximación es posible obtener las eficiencias ópticas de dichas partículas.

Las partículas elipsoidales tienen formas regulares, sin esquinas ni bordes con semiejes a, b, c y una superficie determinada por:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1.$$

Bajo la aproximación electrostática es posible conocer el momento dipolar inducido por los elipsoides y por ende hallar una expresión para su polarizabilidad. Supongamos que aplicamos el campo electrostático uniforme a lo largo del eje z de un elipsoide homogéneo, entonces sólo es necesario fijarnos en un octante del sistema coordinado debido a propiedades de simetría del potencial. Se resuelve la ecuación de Laplace en coordenadas elipsoidales (ξ, η, ζ) y se aplican condiciones de frontera para calcular el potencial dentro y fuera de la partícula [35]. Estamos interesados en esferoides con dimensiones mucho menores a la longitud de onda, por lo cual requerimos calcular el potencial Φ_{elip} fuera de la partícula a distancias $r \gg a$, donde Φ_{elip} adquiere la siguiente forma asintótica:

$$\Phi_{\text{elip}} \sim \frac{E_0 \cos \theta abc}{r^2} \frac{1}{3} \frac{\varepsilon_{\text{elip}} - \varepsilon_{\text{med}}}{\varepsilon_{\text{med}} + L_z(\varepsilon_{\text{elip}} - \varepsilon_{\text{med}})} \quad r \gg a,$$

y al igual que como ocurrió con la esfera, asociamos al potencial un dipolo con momento:

$$\vec{p} = 4\pi\varepsilon_{\text{med}} \frac{abc}{3} \frac{\varepsilon_{\text{elip}} - \varepsilon_{\text{med}}}{\varepsilon_{\text{med}} + L_z(\varepsilon_{\text{elip}} - \varepsilon_{\text{med}})} \vec{E}_0,$$

e inmediatamente identificamos a la polarizabilidad α_z del elipsoide como:

$$\alpha_z = 4\pi \frac{abc}{3} \frac{\varepsilon_{\text{elip}} - \varepsilon_{\text{med}}}{\varepsilon_{\text{med}} + L_z(\varepsilon_{\text{elip}} - \varepsilon_{\text{med}})} = V_{\text{elip}} \frac{\varepsilon_{\text{elip}} - \varepsilon_{\text{med}}}{\varepsilon_{\text{med}} + L_z(\varepsilon_{\text{elip}} - \varepsilon_{\text{med}})}, \quad (2.77)$$

donde V_{elip} es el volumen del elipsoide y el factor geométrico L_z está definido como:

$$L_z = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(c^2 + q)f(q)}, \quad (2.78)$$

con $f^2(q) = (q + a^2)(q + b^2)(q + c^2)$. Expresiones similares son las que se obtienen para los factores de geometría L_x, L_y en caso de haber elegido el campo paralelo al eje x o y , respectivamente.

Los factores geométricos no son independientes ya que satisfacen $L_x + L_y + L_z = 1$, en particular para el caso de una esfera se puede probar que $L_x = L_y = L_z = 1/3$ y entonces $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z$. A continuación definimos los dos tipos de elipsoides que fueron de nuestro interés.

- *Esferoide prolato* es aquella forma que cumple $b = c$ y $a > b$, en el esquema del lado izquierdo de la fig. (2.14) hemos ilustrado un prolato. Este elipsoide es generado rotando una elipse alrededor de su eje mayor y su factor de simetría en función de la excentricidad se escribe como [34]:

$$L_y = L_z \quad \text{y} \quad L_x = \frac{1 - e^2}{e^2} \left(-1 + \frac{1}{2e} \ln \frac{1 + e}{1 - e} \right) \quad \text{con} \quad e^2 = 1 - \frac{b^2}{a^2}. \quad (2.79)$$

- *Esferoide oblato* ilustrado en el lado derecho de la fig. (2.14), definido por la relación entre sus ejes: $b = c$ y $a < b$. Un oblato se genera rotando una elipse alrededor de su eje menor, sus factores de simetría son:

$$L_y = L_z \quad \text{y} \quad L_x = \frac{1 - e^2}{e^2} \left(-1 - \frac{1}{e^2} \arctan[-e^2] \right) \quad (2.80)$$

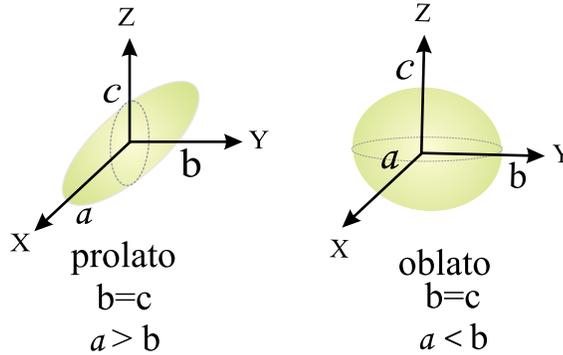


Figura 2.14: Esquema de un prolato y oblato con ejes a, b, c

La sección transversal de extinción de los elipsoides depende del estado de polarización del campo eléctrico incidente:

$$C_{\text{ext},i} = k \text{Im} \alpha_i, \quad (2.81)$$

donde $i = x, y, z$ según sea el estado de polarización. Si el elipsoide se encuentra orientado arbitrariamente, entonces su respuesta óptica es simplemente el promedio de las secciones:

$$C_{\text{ext}} = \frac{C_{\text{ext},x} + C_{\text{ext},y} + C_{\text{ext},z}}{3}. \quad (2.82)$$

La extinción de prolatos la hemos calculado sustituyendo la polarizabilidad del elipsoide, definida por una relación del tipo de la ecuación (2.77), para cada orientación y tomando en cuenta la relación (2.79) entre los factores geométricos L_x, L_y, L_z , que define a los prolatos. Para la eficiencia de extinción de oblatos el procedimiento es similar sólo hay que considerar la relación entre los factores geométricos dada por la expresión (2.80). En el cálculo de prolatos y oblatos ya hemos considerado los ETF en la función dieléctrica de la plata.

La fig. (2.15) muestra la eficiencia de extinción de prolatos y oblatos de volumen equivalente al de una esfera de radio 10 nm. Estudiamos la respuesta óptica de prolatos y oblatos en función de la razón entre sus ejes R, a y b , consideramos tres casos: 1.5, 2 y 3. En la fig. (2.15) mostramos la eficiencia de extinción cuando el campo eléctrico es aplicado paralela (línea punteada) o perpendicularmente (línea continua) al eje mayor del elipsoide. Podemos apreciar en ambos casos, prolato y

oblato, que la intensidad de la componente paralela se incrementa conforme el valor de R aumenta. Sin embargo, la intensidad de la resonancia de las componentes perpendiculares disminuye ligeramente, además la posición de la componente paralela se corre notablemente hacia longitudes de onda mayores, mientras que la perpendicular se corre muy ligeramente hacia longitudes de onda menores, lo cual implica que la distancia de separación aumenta cuando R aumenta. Conforme R disminuye las RPS se aproximan al valor del plasmón dipolar de la esfera, lo cual es de esperarse ya que una esfera la podemos ver como un prolato cuya razón entre los ejes tiende a 1 ($R \rightarrow 1$).

Tanto la resonancia de la componente paralela como la perpendicular corresponden a una distribución de carga dipolar, es decir, el máximo en cada orientación pertenece a la longitud de onda de resonancia del plasmón dipolar.

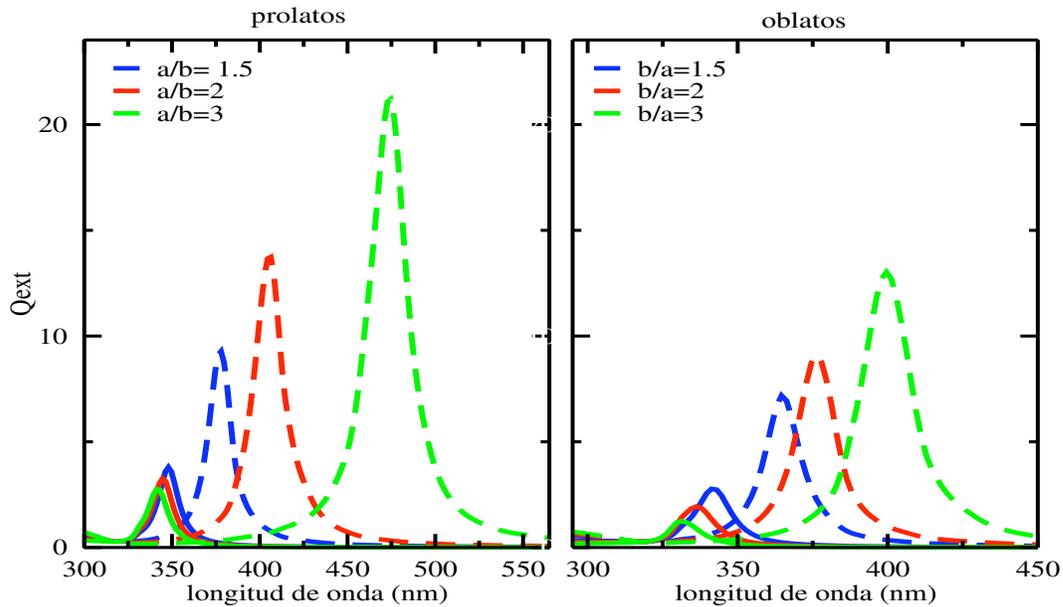


Figura 2.15: Eficiencia de extinción cuando el campo incide paralela (línea punteada) o perpendicularmente (línea continua) al eje mayor de prolatos y oblatos con diferentes razones entre sus ejes. Los cálculos se hicieron bajo la aproximación electrostática.

De la fig. (2.15) también se pueden apreciar algunas diferencias entre la respuesta óptica de un prolato y un oblatos. Si nos fijamos en una razón particular entre los ejes, por ejemplo $R = 2$, tenemos que las resonancias para el prolato están en $\lambda = 406$ nm y $\lambda = 344$ nm lo que nos da una distancia de separación $d = 62$ nm, mientras que para el oblatos sus resonancias están localizadas en $\lambda = 376$ y 336 nm, entonces $d = 40$ nm, por lo tanto, la distancia de separación entre resonancias es mayor en un prolato que en un oblatos. Otra diferencia es que la intensidad de

las resonancias de un prolato es mayor que las del oblato, además la medida del FWHM es ligeramente mayor en oblatos que en prolatos, por ejemplo, para $R = 2$ y componente paralela, el FWHM= 20 nm para el prolato y para el oblato su FWHM= 16 nm.

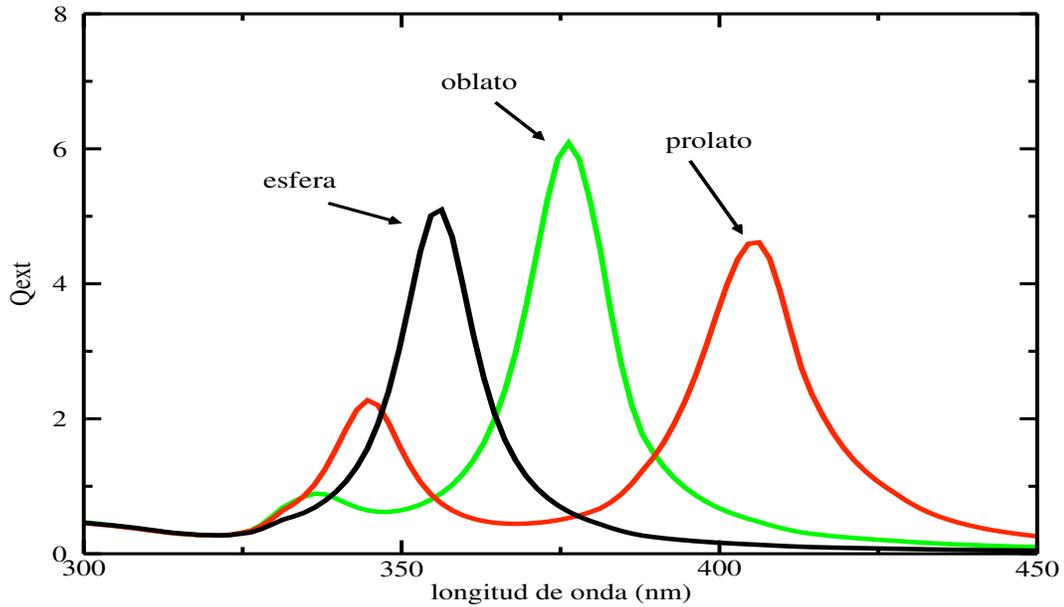


Figura 2.16: Eficiencia de extinción de una esfera, prolatos y oblatos con $R = 2$, todos de plata y con igual volumen. La eficiencia de los esferoides es obtenida del promedio de sus orientaciones principales.

Por último, en la fig. (2.16) graficamos la respuesta óptica promedio del prolato y oblato con una razón entre sus ejes $R = 2$, el promedio lo obtuvimos usando la ecuación (2.82) y la hemos comparado con la de una esfera de mismo volumen, de tal manera que las diferencias entre oblatos y prolatos se hacen evidentes en dicha figura.

Como acabamos de ver, para dispersores de forma esferoidal, bajo la aproximación electrostática, sí existe solución a las ecuaciones de Maxwell. Pero cuando la partícula tiene una forma más compleja, la solución a las ecuaciones de Maxwell también lo es, por ello han surgido una variedad de métodos o técnicas numéricas que se emplean para el cálculo del campo electromagnético dispersado por partículas no esféricas. Uno de los métodos más comunes es el de separación de variables, que consiste en la búsqueda de una solución analítica exacta de la ecuación vectorial de Helmholtz para un campo eléctrico armónico en el tiempo. La ecuación de Helmholtz se expresa en un sistema de coordenadas para el cual la ecuación resulta separable. El campo eléctrico incidente, y el campo dentro del dispersor, son expandidos en eigenfunciones que son regulares dentro del dispersor, mientras que el campo dispersado se propone como una expansión de eigenfunciones que se

reduce a ondas salientes en el infinito. Considerando el requisito de continuidad de la componente tangencial del campo eléctrico en la frontera de la partícula, los coeficientes de expansión desconocidos del campo dispersado y del campo en el interior de la partícula son determinados por los coeficientes de expansión ya conocidos del campo incidente. Desafortunadamente, la solución analítica exacta sólo se da para algunos casos muy simples como esferas concéntricas multicapas; esferas radialmente inhomogéneas; esferas quirales ópticamente activas, cilindros circulares infinitos y homogéneos [35], esferoides oblatos y prolatos homogéneos [47].

Las técnicas numéricas existentes para tratar la dispersión electromagnética por partículas no esféricas se pueden dividir en dos categorías: métodos de ecuaciones diferenciales y métodos de ecuaciones integrales. En la primer categoría tales métodos calculan el campo dispersado resolviendo la ecuación de onda vectorial tomando como dominio el tiempo o la frecuencia. En la segunda categoría se encuentran los métodos que resuelven las ecuaciones de Maxwell expresadas en su forma integral de superficie o de volumen. Como ejemplos de métodos de ecuaciones diferenciales podemos mencionar el método de elementos finitos y el método de dominio en el tiempo de diferencias finitas. En general, no podemos decir que un método sea más eficiente que otro, todo dependerá de las herramientas computacionales con las que se cuente, del sistema en estudio y más.

Para el estudio de dispersores no esféricos, nosotros usamos un método que entra en la categoría de métodos de ecuaciones integrales, éstos se ocupan de resolver la ecuación integral que describe la dispersión de una onda plana EM por un objeto de volumen V [48]:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_{\text{inc}}(\vec{r}) + k^2 \int_V d^3\vec{r}' \left[\mathbf{1} + \frac{1}{k^2} \nabla \nabla \right] \frac{\exp(ik|\vec{r} - \vec{r}'|)}{4\pi|\vec{r} - \vec{r}'|} \left[m^2(\vec{r}') - 1 \right] \vec{E}(\vec{r}'), \quad (2.83)$$

donde $\vec{E}(\vec{r})$ es el campo eléctrico total, $\vec{E}_{\text{inc}}(\vec{r})$ es el campo incidente, $m(\vec{r})$ es el índice de refracción, y $\mathbf{1}$ es la diada identidad. El factor $\left[m^2(\vec{r}') - 1 \right] \vec{E}(\vec{r}')$ es la corriente de polarización en el interior, que puede ser interpretada como la fuente del campo dispersado. En el apéndice B hemos incluido la derivación de la ecuación (2.83) para una mejor claridad en la interpretación de sus términos.

La obtención del campo dispersado sería inmediata mediante la ecuación (2.83), pero no lo es porque se desconoce el campo eléctrico interno. Por lo tanto, la ecuación (2.83) debe ser resuelta primero para el campo interno.

Las ventajas de los métodos de ecuaciones integrales es que satisfacen automáticamente la condición de radiación en el infinito, tienen menos incógnitas que los métodos de ecuaciones diferenciales, y pueden ser aplicados a objetos dispersores ópticamente activos, anisotrópicos e inhomogéneos. Entre sus inconvenientes se

encuentran su baja exactitud computacional y una lenta convergencia cuando se aumenta el valor N y el tiempo de CPU crece rápido conforme se aumenta el parámetro de tamaño [49].

La existencia de muchas técnicas numéricas empleadas en la obtención del campo dispersado por partículas no esféricas indica que no hay una sola técnica que proporcione los mejores resultados en todos los casos. Dependiendo del problema de aplicación, cada técnica puede probar ser la más apropiada en términos de eficiencia, exactitud, y aplicabilidad según los parámetros físicos de la partícula.

El siguiente capítulo está dedicado al método de ecuaciones integrales llamado aproximación de dipolo discreto, ya que es el que hemos elegido para el estudio de dispersión de luz por objetos homogéneos no esféricos; también incluimos los aspectos generales del código DDSCAT, el cual es la implementación numérica de DDA.

Capítulo 3

Aproximación de dipolo discreto (DDA)

La solución exacta a las ecuaciones de Maxwell para la absorción y dispersión por una partícula esférica la proporciona la teoría de Mie, sin embargo para partículas no esféricas dicha solución no es directa y sólo se conoce para algunos casos. Asano y Yamamoto proporcionaron la solución para elipsoides [47] y Ling y Greenber para cilindros infinitos [50]. La síntesis de partículas con formas regulares o irregulares ha llevado a la propuesta de diversos métodos de aproximación para atacar el problema de dispersión, tales como los métodos de separación de variables, métodos perturbativos (los cuales parten de la superficie de una esfera perturbada), métodos integrales como el de matriz T (que parten de una formulación de ecuaciones integrales para la dispersión) y métodos discretos, como el de aproximación de dipolo discreto (DDA, por sus siglas en inglés), el cual empleamos para el cálculo de la dispersión y absorción de energía EM por partículas no esféricas.

DDA también es conocida como la aproximación de dipolos acoplados, y es uno de los métodos de ecuaciones integrales más flexibles para el estudio de absorción y dispersión por objetos no esféricos con tamaños comparables a la longitud de onda de la radiación incidente [48]. Las aplicaciones de DDA abarcan una amplia variedad en temas de estudio: granos de polvo interestelar [51, 52], cristales de hielo en la atmósfera de la Tierra [53], superficies de dispositivos semiconductores [54], bacterias en forma de barra [55], estudio de glóbulos rojos y blancos de la sangre humana [56, 57], nanopartículas metálicas coloidales [14], sus agregados [58, 7] o soportadas en un substrato [40, 41, 59], y muchos más.

Las ideas y principios en los que se centra el método surgieron en 1973, cuando Edward Purcell y Carlton Pennypacker introdujeron DDA para calcular de manera aproximada la absorción y dispersión de partículas de granos dieléctricos de formas arbitrarias, con dimensiones comparables o menores a la longitud de onda de la radiación incidente [60]. Desde entonces y hasta ahora, DDA ha vivido una serie de

modificaciones que lo han ido perfeccionando; gracias a Goodman, Draine y Flatau, quienes aportaron al método el empleo de la transformada rápida de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés) [61], incluyeron en el método términos de reacción radiativa [51], hicieron correcciones para permitir funciones dieléctricas anisotrópicas [51], incluyeron el método de gradiente conjugado [49], y la relación de dispersión de la red para la polarizabilidad de N dipolos [62]; todo esto junto con los avances computacionales, que hacen de las estaciones de trabajo herramientas más rápidas y eficientes, convirtieron a DDA en una herramienta accesible, precisa y de relativa baja inversión computacional para estudiar la dispersión de radiación EM por objetos de forma arbitraria.

3.1. Justificación del método

Purcell y Pennypacker se plantearon el problema de dispersión de una onda EM plana por granos dieléctricos no esféricos [60]. Ellos aproximaron el material sólido por un arreglo de un número finito de elementos o entidades polarizables, y a los cuales se les asigna una polarizabilidad compleja necesaria para reproducir la función dieléctrica del material en bulto. En la aproximación se considera que las entidades dipolares tienen tamaño cero, es decir, se comportan como dipolos puntuales, por eso nos referimos a ellos simplemente como dipolos. Purcell y Pennypacker acomodaron a los dipolos en las posiciones de una malla cúbica, siendo la distancia de separación entre dos dipolos contiguos d_0 y haciendo ver que ésta distancia no debía tener valores mayores a $\lambda/2$ para evitar que la naturaleza del arreglo saliera a flote al presentar, por ejemplo, reflexiones de Bragg.

A continuación mostraremos que DDA no está restringido a objetos de materiales dieléctricos. La justificación se basa en probar que el campo generado por densidades de corriente y carga inducidas es equivalente al campo generado por una densidad de dipolos eléctricos y magnéticos¹.

Queremos la radiación electromagnética generada por las fuentes \vec{P} y \vec{M} . El campo eléctrico en términos de los potenciales vectorial y escalar se expresa como:

$$\vec{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial\vec{A}}{\partial t}, \quad (3.1)$$

Considerando que las fuentes del campo son sólo las densidades de cargas y corrientes inducidas en el material, éstas cumplen:

$$\rho_{\text{ind}} = -\nabla \cdot \vec{P}, \quad (3.2)$$

$$\vec{J}_{\text{ind}} = \frac{\partial\vec{P}}{\partial t} + \nabla \times \vec{M}, \quad (3.3)$$

¹Explicación proporcionada por el Dr. R. Barrera durante una entrevista personal.

por lo que, bajo la norma de lorentz, los potenciales cumplen las siguientes ecuaciones de onda:

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = \mu_0 \vec{J}_{\text{ind}} = -\mu_0 \left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \nabla \times \vec{M} \right), \quad (3.4)$$

$$\nabla^2 \phi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = -\frac{\rho_{\text{ind}}}{\epsilon_0} = \frac{\nabla \cdot \vec{P}}{\epsilon_0}, \quad (3.5)$$

entonces, el campo electromagnético queda determinado por las fuentes \vec{P} y \vec{M} .

Ahora necesitamos dar un significado físico a las fuentes \vec{P} y \vec{M} . Dadas las densidad de corrientes y cargas de la forma:

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r})e^{-i\omega t}, \quad (3.6)$$

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \vec{J}(\vec{r})e^{-i\omega t}, \quad (3.7)$$

que se relacionan por medio de la ecuación de continuidad; tenemos que los potenciales retardados se expresan como:

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int G(\vec{r}, \vec{r}') \nabla' \cdot \vec{P}(\vec{r}') dV', \quad (3.8)$$

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \left[-i\omega \vec{P}(\vec{r}') + \nabla' \times \vec{M}(\vec{r}') \right] G(\vec{r}, \vec{r}') dV', \quad (3.9)$$

con $G(\vec{r}, \vec{r}')$ la función de Green:

$$G(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{\exp(ik|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|}.$$

Integrando por partes las ecuaciones (3.8) y (3.9) y considerando que $\vec{P} = 0$ y $\vec{M} = 0$ fuera del material, tenemos:

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \vec{P}(\vec{r}') \cdot \nabla G(\vec{r} - \vec{r}') dV', \quad (3.10)$$

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \left[-i\omega \vec{P}(\vec{r}') \frac{e^{ikx}}{x} + ik \frac{e^{ikx}}{x} \left\{ 1 - \frac{1}{ikx} \right\} \hat{x} \times \vec{M}(\vec{r}') \right] dV', \quad (3.11)$$

donde $\vec{x} = \vec{r} - \vec{r}'$ y $x = |\vec{r} - \vec{r}'|$.

Comparando los integrandos de las ecuaciones (3.10) y (3.11) con los potenciales producidos por los dipolo eléctrico \vec{p} y magnético \vec{m} puntuales en la posición \vec{r}' :

$$\vec{A}_{\text{dip}}(\vec{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi} i\omega \vec{p} \frac{e^{ikx}}{x}, \quad \phi_{\text{dip}}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \vec{p} \cdot \nabla \frac{e^{ikx}}{x}, \quad (3.12)$$

$$\vec{A}_m(\vec{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi} ik(\hat{x} \times \vec{m}) \frac{e^{ikx}}{x} \left(1 - \frac{1}{ikx} \right), \quad \phi_m(\vec{r}) = 0 \quad (3.13)$$

podemos concluir que los campos de radiación son la superposición de la radiación emitida por una distribución de dipolos eléctricos y magnéticos donde $\vec{P}dV'$ es el momento dipolar eléctrico y $\vec{M}dV'$ el dipolar magnético, y \vec{P} y \vec{M} las densidades respectivas.

Observemos que en todo el desarrollo no se hizo ninguna aproximación, por lo tanto, la única aproximación que se hace en DDA es sustituir el material sólido por un arreglo de N dipolos.

3.2. Ecuación fundamental de DDA

En la fig. (3.1) representamos el objeto dispersor por un arreglo de N dipolos (dibujados esquemáticamente como pequeñas esferas), a mayor número de dipolos los efectos de granularidad son menores y por ello la superficie del objeto sólido queda mejor representada. Cada dipolo se coloca en una posición de una malla cúbica (lo que permite el posterior empleo de la TRF) y lo etiquetamos con la letra i , con $i = 1, \dots, N$, y la distancia de separación entre dos dipolos contiguos es d_0 . La radiación EM incidente induce un momento dipolar en cada uno de los dipolos dado por:

$$\vec{p}_i = \overleftrightarrow{\alpha}_i \cdot \vec{E}_{\text{loc},i}, \quad (3.14)$$

donde \vec{p}_i , $\overleftrightarrow{\alpha}_i$ son el momento dipolar inducido y el tensor de polarizabilidad en la posición \vec{r}_i , respectivamente; $\vec{E}_{\text{loc},i}$ es el campo total que percibe el dipolo i -ésimo y es la superposición del campo eléctrico incidente $\vec{E}_{\text{inc},i}$ y el campo inducido $\vec{E}_{\text{ind},i}$ por los otros $N - 1$ dipolos que se encuentran alrededor del dipolo de interés, es decir,

$$\vec{E}_{\text{loc},i} = \vec{E}_{\text{inc},i} + \vec{E}_{\text{ind},i}. \quad (3.15)$$

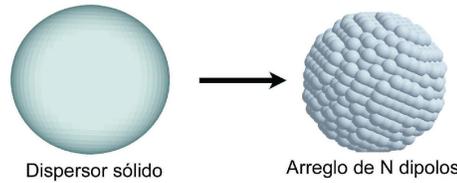


Figura 3.1: Representación esquemática de un objeto sólido por un arreglo de N dipolos.

Vamos a suponer que la radiación incidente sobre el dipolo i -ésimo es una onda plana:

$$\vec{E}_{\text{inc},i} = \vec{E}_0 \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_i - \omega t), \quad (3.16)$$

donde \vec{E}_0 es el vector de amplitud del campo incidente.

Por otro lado, el campo inducido es la contribución al campo total sobre el dipolo i -ésimo debido a la interacción con los otros dipolos y tiene la siguiente forma:

$$\vec{E}_{\text{ind},i} = -\sum_j \mathbb{A}_{ij} \cdot \vec{p}_j, \quad (3.17)$$

donde $(-\mathbb{A}_{ij} \cdot \vec{p}_j)$ es el campo eléctrico en la posición \vec{r}_i debido al dipolo que se encuentra en la posición \vec{r}_j dado por [51]:

$$\mathbb{A}_{ij} \cdot \vec{p}_j = \frac{\exp^{ikr_{ij}}}{r_{ij}^3} \left\{ k^2 \vec{r}_{ij} \times (\vec{r}_{ij} \times \vec{p}_j) + \frac{(1 - ikr_{ij})}{r_{ij}^2} [r_{ij}^2 \vec{p}_j - 3\vec{r}_{ij}(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{p}_j)] \right\}, \quad (3.18)$$

donde $k = \omega/c$ es la magnitud del vector de onda incidente, $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ y con r_{ij} denotamos su magnitud. Cada elemento de la matriz \mathbb{A}_{ij} es una matriz de 3×3 y de manera conveniente se define a los elementos $\mathbb{A}_{jj} = 0$.

La ecuación (3.18) ya considera efectos de retardo y, como es de esperarse, de ella recuperamos el caso no retardado tomando el límite $k \rightarrow 0$:

$$\mathbb{A}_{ij} \cdot \vec{p}_j = \frac{\vec{p}_j - 3\hat{r}_{ij}(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{p}_j)}{r_{ij}^3},$$

De las ecuaciones (3.14), (3.15) y (3.17) obtenemos una expresión para el momento dipolar inducido de cada dipolo:

$$\vec{p}_i = \overleftarrow{\alpha}_i \cdot (\vec{E}_{\text{inc},i} - \sum_{j=1}^N \mathbb{A}_{ij} \cdot \vec{p}_j) \quad i = 1, N, \quad (3.19)$$

de donde es posible obtener los N momentos dipolares. La ecuación (3.19) puede ser re escrita como:

$$\vec{E}_{\text{inc},i} = \sum_{j=1}^N \left[\{\delta_{ij}(\alpha_j^{-1}) + \mathbb{A}_{ij}\} \cdot \vec{p}_j \right] \quad i = 1, N, \quad (3.20)$$

donde δ_{ij} es la delta de Kronecker. Definimos la matriz $\mathbb{B}_{ij} \equiv \delta_{ij}(\alpha_j^{-1}) + \mathbb{A}_{ij}$ y entonces tenemos:

$$\sum_{j=1}^N \mathbb{B}_{ij} \cdot \vec{p}_j = \vec{E}_{\text{inc},i} \quad i = 1, N, \quad (3.21)$$

que es un sistema de $3N$ ecuaciones complejas acopladas. Como $\vec{E}_{\text{inc},i}$ y \vec{p}_i son vectores tridimensionales, podemos pensar a la matriz \mathbb{B} como un arreglo simétrico de $N \times N$ con elementos matriciales de 3×3 . De la expresión (3.18) podemos ver que las matrices \mathbb{B}_{ij} de 3×3 son simétricas ya que se cumple $(\mathbb{B}_{ij})_{m,n} = (\mathbb{B}_{ij})_{n,m}$.

CAPÍTULO 3. APROXIMACIÓN DE DIPOLO DISCRETO (DDA)
3.3. SECCIONES TRANSVERSALES DE UN ARREGLO DE N DIPOLOS

Por último, nos conviene definir los vectores $3N$ -dimensionales $\tilde{\mathbf{P}} = (\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3, \dots, \vec{p}_N)$ y $\tilde{\mathbf{E}}_{\text{inc}} = (\vec{E}_{\text{inc},1}, \vec{E}_{\text{inc},2}, \vec{E}_{\text{inc},3}, \dots, \vec{E}_{\text{inc},N})$ y la matriz $\tilde{\mathbb{B}}$ simétrica de $3N \times 3N$ cuyos elementos satisfacen $\tilde{\mathbb{B}}_{3i-l,3j-m} = (\mathbb{B}_{ij})_{3-l,3-m}$, de tal manera que el problema se reduce a una ecuación matricial de la forma:

$$\tilde{\mathbb{B}}\tilde{\mathbf{P}} = \tilde{\mathbf{E}}_{\text{inc}}, \quad (3.22)$$

ésta es la ecuación fundamental de DDA.

Existen varios caminos para resolver la ecuación (3.22) y hallar el vector desconocido $\tilde{\mathbf{P}}$. Un camino posible e inmediato es la inversión directa de la matriz $\tilde{\mathbb{B}}$ pero esta opción necesita de recursos de cómputo que van como N^3 , por lo tanto, sólo es aplicable para valores pequeños de N . Pero en nuestro caso, en base a los estudios previos de I. Sosa como parte de su tesis de maestría [63], la simulación de objetos no esféricos da buenos resultados si empleamos arreglos de más de 100,000 dipolos. Por lo que la inversión directa de la matriz $\tilde{\mathbb{B}}$ no es nuestra primera opción. Otro camino consiste en resolver la ecuación (3.22) mediante métodos iterativos, los cuales por principio de cuenta demandan recursos computacionales del orden de N^2 . El código computacional que nosotros hemos empleado, DDSCAT, utiliza el método iterativo de gradiente conjugado complejo junto con la transformada rápida de Fourier, y ello permite realizar cálculos con N del orden de 10^5 bajo cierto esfuerzo computacional. Una vez conocidos los valores de $\tilde{\mathbf{P}}$ se pueden calcular, entre otras, las secciones eficaces de extinción, dispersión y absorción.

3.3. Secciones transversales de un arreglo de N dipolos

Por medio de la aproximación de dipolo discreto hemos sustituido el problema de dispersión de un objeto sólido de forma arbitraria por el de dispersión de un arreglo de N entidades dipolares. Una vez resuelta la ecuación fundamental de DDA (3.22), tendremos los valores de los N momentos dipolares del arreglo, así que nos conviene expresar la extinción y absorción del sistema en términos de los momentos dipolares.

El campo eléctrico radiado (o dispersado) por un dipolo con momentos eléctrico \vec{p} y magnético \vec{m} se expresa como [32]:

$$\vec{E}_{\text{rad}}^{\text{dip}} = Z_0 \vec{H} \times \hat{n} = \frac{k^2}{4\pi\epsilon_0} [(\hat{n} \times \vec{p}) \times \hat{n} - \hat{n} \times \vec{m}/c] \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (3.23)$$

donde \hat{n} es un vector unitario en la dirección de observación, r es la distancia lejos del dispersor y $Z_0 = \sqrt{\mu_0/\epsilon_0}$ es la impedancia del espacio libre. Si tenemos un conjunto de N dipolos, todos ellos con momento magnético $\vec{m} = 0$, entonces en la

CAPÍTULO 3. APROXIMACIÓN DE DIPOLO DISCRETO (DDA)
3.3. SECCIONES TRANSVERSALES DE UN ARREGLO DE N DIPOLOS

región de campo lejano podemos expresar el campo dispersado como:

$$\begin{aligned}\vec{E}_{\text{dis}} &= \frac{k^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^{ikr}}{r} \sum_{i=1}^N (\hat{n} \times \vec{p}_i) \times \hat{n}, \\ &= \frac{ik^3}{4\pi\epsilon_0 - ikr} \sum_{i=1}^N \hat{n} \times (\hat{n} \times \vec{p}_i),\end{aligned}\quad (3.24)$$

donde hemos supuesto que la distancia r entre el conjunto de dipolos y el punto donde queremos calcular el campo es aproximadamente la misma para cada dipolo, es decir, $r \approx r - \hat{n} \cdot \vec{r}_i \approx \sqrt{r^2 + r_i^2 - 2\vec{r} \cdot \vec{r}_i}$. De la ecuación (2.12) sabemos que el campo dispersado en la zona de campo lejano se comporta como:

$$\vec{E}_{\text{dis}} = \frac{e^{ikr}}{-ikr} \vec{T},$$

entonces, podemos asociarle al vector de amplitud de dispersión \vec{T} la forma:

$$\vec{T} = \frac{ik^3}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \hat{n} \times (\hat{n} \times \vec{p}_i). \quad (3.25)$$

El teorema óptico (2.40) nos dice que la sección transversal de extinción depende sólo de la amplitud de dispersión en la dirección hacia adelante ($\theta = 0$) por lo que:

$$\begin{aligned}C_{\text{ext}} &= \frac{4\pi}{k^2 |\vec{E}_{\text{inc}}|^2} \text{Re} \left\{ (\vec{E}_{\text{inc}}^* \cdot \vec{T}) \Big|_{\theta=0} \right\}, \\ &= -\frac{4\pi}{k^2 |\vec{E}_{\text{inc}}|^2} \text{Im} \left\{ \sum_{i=1}^N \vec{E}_{\text{inc}}^* \cdot [\hat{n} \times (\hat{n} \times \vec{p}_i)] \Big|_{\theta=0} \right\} \frac{k^3}{4\pi\epsilon_0}, \\ &= -\frac{k}{|\vec{E}_{\text{inc}}|^2 \epsilon_0} \text{Im} \left\{ \sum_{i=1}^N \vec{E}_{\text{inc}}^* \cdot [(\hat{n} \cdot \vec{p}_i) \hat{n} - \vec{p}_i] \Big|_{\theta=0} \right\}, \\ &= -\frac{k}{|\vec{E}_{\text{inc}}|^2 \epsilon_0} \text{Im} \left\{ \left[\sum_{i=1}^N (\vec{E}_{\text{inc}}^* \cdot \hat{n})(\hat{n} \cdot \vec{p}_i) - \vec{E}_{\text{inc}}^* \cdot \vec{p}_i \right] \Big|_{\theta=0} \right\}.\end{aligned}\quad (3.26)$$

Si elegimos la dirección de observación a lo largo del eje \hat{e}_z , entonces la expresión final para la sección transversal de extinción es:

$$C_{\text{ext}} = \frac{k}{|\vec{E}_{\text{inc}}|^2 \epsilon_0} \sum_{i=1}^N \text{Im} \left\{ \vec{E}_{\text{inc}}^* \cdot \vec{p}_i \right\}. \quad (3.27)$$

La sección transversal de absorción se puede obtener a partir de la suma de la potencia disipada por cada uno de los dipolos. Primero, fijémonos en la potencia disipada por un dipolo aislado colocado en el origen $\vec{r} = 0$, al incidir sobre él una

CAPÍTULO 3. APROXIMACIÓN DE DIPOLO DISCRETO (DDA)
3.3. SECCIONES TRANSVERSALES DE UN ARREGLO DE N DIPOLOS

onda plana su momento dipolar es simplemente $\vec{p} = \alpha \vec{E}_{\text{inc}}$. La sección transversal de extinción de un solo dipolo es deducida de la ecuación (3.27):

$$C_{\text{ext}}^{\text{dip}} = \frac{k}{|\vec{E}_{\text{inc}}|^2 \epsilon_0} \text{Im} \left\{ \vec{E}_{\text{inc}}^* \cdot \vec{p} \right\}, \quad (3.28)$$

entonces la expresión para la potencia extinguida por un dipolo queda dada como:

$$P_{\text{ext}}^{\text{dip}} = C_{\text{ext}}^{\text{dip}} I_{\text{inc}} = \frac{k^2}{2\omega\mu_0\epsilon_0} \text{Im} \left\{ \vec{E}_{\text{inc}}^* \cdot \vec{p} \right\}, \quad (3.29)$$

donde hemos empleado que $k = \omega/c$ y $I_{\text{inc}} = k|\vec{E}_{\text{inc}}^*|^2/(2\omega\mu_0)$. Además, la potencia radiada por un dipolo oscilante es [32]:

$$P_{\text{dis}}^{\text{dip}} = \frac{c^2 Z_0 k^4}{12\pi} |\vec{p}|^2, \quad (3.30)$$

y como la potencia absorbida es simplemente la diferencia entre la potencia extinguida y la dispersada tenemos:

$$P_{\text{abs}}^{\text{dip}} = P_{\text{ext}}^{\text{dip}} - P_{\text{dis}}^{\text{dip}} = \frac{k^2}{2\omega\mu_0\epsilon_0} \text{Im} \left\{ \vec{E}_{\text{inc}}^* \cdot \vec{p} \right\} - \frac{c^2 Z_0 k^4}{12\pi} |\vec{p}|^2, \quad (3.31)$$

así que la expresión para la sección transversal de absorción de un dipolo está dada por:

$$C_{\text{abs}}^{\text{dip}} = \frac{P_{\text{abs}}^{\text{dip}}}{I_{\text{inc}}} = \frac{k}{|\vec{E}_{\text{inc}}|^2 \epsilon_0} \left[\text{Im} \left\{ \vec{E}_{\text{inc}}^* \cdot \vec{p} \right\} - \frac{\omega}{6\pi} k |\vec{p}|^2 \right], \quad (3.32)$$

y finalmente la sección transversal de absorción para un arreglo de N dipolos es simplemente:

$$C_{\text{abs}} = \frac{k}{|\vec{E}_{\text{inc}}|^2 \epsilon_0} \sum_{i=1}^N \left[\text{Im} \left\{ \vec{p}_i \cdot (\alpha_i^{-1})^* \vec{p}_i^* \right\} - \frac{\omega}{6\pi} k |\vec{p}|^2 \right]. \quad (3.33)$$

El segundo término de la sumatoria de la ecuación (3.33) surge de haber tomado en cuenta los efectos de reacción radiativa [51], los cuales no habían sido considerados por Purcell y Pennypacker [60].

La sección eficaz de dispersión puede hallarse directamente de la diferencia entre la extinción y absorción. Sin embargo, en el caso de que la absorción sea el efecto dominante en el sistema, se requiere mayor exactitud en el cálculo numérico de la extinción y absorción, lo que implica, dado el método iterativo de solución, mayor costo computacional para obtener la solución de los N vectores tridimensionales \vec{p}_i . Por lo tanto, en algunas ocasiones resulta conveniente calcular de manera directa la dispersión, a partir de la potencia radiada por el sistema de N dipolos deducida de la ecuación (2.44):

$$C_{\text{dis}} = \frac{1}{k^2 |\vec{E}_{\text{inc}}|^2} \int_{4\pi} |\vec{T}|^2 d\Omega;$$

de nuevo, empleando la expresión para el vector de amplitud de dispersión en términos de los momentos dipolares dada por la ecuación (3.25) tenemos que:

$$C_{\text{dis}} = \frac{k^4}{|\vec{E}_{\text{inc}}|^2 4\pi\epsilon_0} \int_{4\pi} \left| \sum_{i=1}^N [\vec{p}_i - \hat{n}(\hat{n} \cdot \vec{p}_i)] \right|^2 d\Omega, \quad (3.34)$$

donde \hat{n} es un vector unitario en la dirección de dispersión y $d\Omega$ es el elemento de ángulo sólido.

Así que sólo nos resta hallar los valores de los N momentos dipolares que determinan las eficiencias ópticas del objeto dispersor. Pero, antes de entrar en detalles a la solución de la ecuación (3.22), señalaremos los criterios de validez de DDA para identificar los sistemas físicos a los cuales es aplicable y el grado de exactitud del método para los mismos.

3.4. Criterios de validez

La representación del dispersor sólido por un arreglo de dipolos como el que se muestra en la fig. (3.1) nos hace intuir que existe una relación entre el número de dipolos y los efectos de granularidad de la superficie; con un número mayor de dipolos se tiene una mejor representación de la forma del objeto dispersor y ello disminuye los efectos de granularidad, pero el tiempo de cómputo requerido también es mayor ya que para métodos iterativos es proporcional a N^2 ; de tal manera que el número de dipolos a emplear en DDA es un parámetro determinante en los cálculos y resultados de dispersión y absorción; por ende, se tiene que dar una respuesta a la pregunta obligada: ¿cuántos dipolos se deben emplear para garantizar resultados confiables al usar DDA?

El modelo de dipolos discretos proporciona una buena aproximación a la forma de la partícula si N es lo suficientemente grande, o bien la distancia de separación d_0 entre dos dipolos contiguos es suficientemente pequeña, tal que la frontera del arreglo de dipolos colocados en una malla cúbica se aproxime lo más cercanamente posible a la frontera limitada por la forma de la partícula en estudio. Supongamos que la partícula tiene un volumen V y le asignamos un valor característico relacionado con el radio de una esfera a_{ef} , cuyo volumen es igual a $a_{ef} = (3V/4\pi)^{1/3}$, si además suponemos que el volumen V es modelado por N dipolos, entonces la distancia de separación entre ellos queda determinada por el radio efectivo de la siguiente manera:

$$d = (4\pi/3N)^{1/3} a_{ef}.$$

Draine encontró de manera empírica (en el límite de frecuencia cero) que el error asociado a la granularidad de una superficie era de $N^{-1/3}$, y en base a un número limitado de cálculos numéricos para cuasiesferas propuso que, para tener un error

fraccional menor que un cierto Δ , el número de dipolos debe satisfacer el siguiente criterio [51]:

$$N > N_{\min} \approx 60|m - 1|^3(\Delta/0,1)^{-3}, \quad (3.35)$$

donde m es el índice de refracción complejo del material de la partícula.

El criterio establecido por la relación (3.35) indica que el modelado de materiales con índice de refracción grande está sujeto a valores relativamente grandes de errores fraccionales, a no ser que se trabaje con valores más grandes de N .

Estudios numéricos, relativamente recientes, hechos por Draine [48, 49, 62] lo llevaron a proponer un segundo criterio, expresado simplemente como:

$$|m|kd < 1,$$

donde $k = 2\pi/\lambda$ y λ es la longitud de onda en el vacío, con tal expresión se garantiza una representación precisa del objeto homogéneo.

Otro criterio, propuesto por I. Sosa, C. Noguez y R. Barrera [59] permite determinar el número de dipolos N , o la distancia d_0 , de tal manera que se eviten *efectos espúreos de superficie*. Refiriéndose a efectos espúreos de superficie como aquellos que provienen del hecho de que, para un arreglo de dipolos dado, es posible que el número de dipolos en la superficie resulte de magnitud comparable al número de dipolos en el interior del arreglo. Un número muy pequeño de dipolos genera efectos espúreos considerables, ello significa una representación pobre de la superficie de la nanopartícula, lo cual a su vez, se ve reflejado en una mala precisión del modelo. En la respuesta óptica de una NP, los efectos espúreos provocan una mala predicción en la posición e intensidad de las RPS.

Supongamos que tenemos una partícula con volumen V y lo discretizamos con un conjunto N de entidades esféricas (dipolos) cada una de radio $d_0/2$. Por lo que $V \simeq Nv = 4\pi a_{ef}^3/3$ y donde $v = 4\pi(d_0/2)^3/3$ es el volumen ocupado por cada dipolo.

Queremos saber cuantos dipolos se encuentran en la superficie del arreglo, supongamos que son N_s y que ocupan un volumen vN_s dado por:

$$vN_s = \frac{4\pi}{3}a_{ef}^3 - \frac{4\pi}{3}(a_{ef} - d_0/2)^3,$$

donde el segundo término del lado derecho de la igualdad es el volumen ocupado por los dipolos de la última capa. Por lo anterior, la razón entre el número de dipolos en la superficie y el número total de dipolos en el arreglo se expresa como:

$$\frac{N_s}{N} = 1 - \frac{1}{N} \left[N^{1/3} - 1 \right]^3. \quad (3.36)$$

Aplicando la fórmula (3.36) a un arreglo constituido por 100 dipolos se obtiene que el número de dipolos que se encuentran en la superficie es cercano al 50 %, lo que nos indica que con valores pequeños de N los efectos espúreos son considerables. Consideraciones prácticas como la velocidad del CPU y memoria computacional de la estación de trabajo, los limitan el número de dipolos a $N < 10^6$. Para el caso realista de un número de dipolos del orden de 10^5 , aproximadamente el 6 % de los dipolos pertenecen a la superficie, lo cual nos asegura una disminución considerable de efectos espúreos y por lo tanto mayor precisión en el modelo.

3.5. Algoritmo numérico: DDSCAT

Nosotros hemos empleado el algoritmo DDSCAT en su versión 6.0, el cual es una implementación numérica de DDA, para el cálculo de dispersión y absorción de una onda EM por partículas, ya sean homogéneas, inhomogeneas, isotrópicas o anisotrópicas, de índice de refracción complejo y de diferentes formas tales como esferas, elipsoides, cubos, pirámides, prismas, tetraedros, etc. Con DDSCAT también podemos abordar problemas de dispersión y absorción por dos partículas que se encuentran separadas. Una de las bondades de DDSCAT, y la cual hemos explotado en nuestro beneficio, es la fácil inclusión de morfologías que no se encuentran en la lista de formas predeterminadas por DDSCAT [31].

El código DDSCAT 6.0 es un paquete de software escrito en lenguaje de programación FORTRAN cuyos autores principales son B. T. Draine y P. J. Flatau y se encuentra disponible al público en la Word Wide Web (WWW) [64]. DDSCAT 6.0 proporciona cálculos precisos de dispersión electromagnética por blancos de parámetro de tamaño $2\pi a/\lambda < 15$, siempre y cuando el índice de refracción no sea grande comparado con la unidad ($|m - 1| < 1$, m es el índice de refracción del material del blanco). En el caso de dispersores de plata, oro y cobre, no se cumple $|m - 1| < 1$ para todas las longitudes de onda del visible, por ello para garantizar mayor precisión requerimos de un gran número de dipolos o bien una distancia de separación entre ellos muy pequeña para que se satisfaga $|m|kd < 1$. Una mayor explicación respecto a las características del código, como compilar, entender datos de entrada y salida, inclusión de otras formas geométricas, orientaciones del blanco, etc. se pueden encontrar en mayor detalle en *The user guide for the discrete dipole approximation code DDSCAT 6.0* [31], que también se encuentra en la WWW. Sin embargo, a continuación exponemos algunos puntos de DDSCAT que consideramos son necesarios para entender cómo el código obtiene la dispersión electromagnética generada por objetos de forma arbitraria.

3.5.1. Solución numérica de la ecuación fundamental

Recordemos que la ecuación fundamental de DDA (3.22) escrita en forma matricial tiene la expresión:

$$\tilde{\mathbb{B}}\tilde{\mathbf{P}} = \tilde{\mathbf{E}}_{\text{inc}}, \quad (3.37)$$

donde $\tilde{\mathbf{P}}$ y $\tilde{\mathbf{E}}_{\text{inc}}$ son vectores complejos $3N$ -dimensionales, el primero con los momentos dipolares eléctricos de los N dipolos del arreglo como sus elementos; y el segundo con los campos eléctricos incidentes en las posiciones de los N dipolos; $\tilde{\mathbb{B}}$ es una matriz compleja de dimensión $(3N \times 3N)$ y cada elemento de ella representa la contribución al campo total que siente un dipolo debido a los otros $N - 1$ dipolos del sistema.

Ya hemos discutido que una manera de resolver la ecuación fundamental de DDA es simplemente calculando la matriz inversa, pero debido a que el tiempo de cómputo requerido es del orden de N^3 , éste camino sólo es conveniente para valores pequeños de N . Sin embargo, aprovechando las propiedades de simetría de la partícula, el número de ecuaciones a resolver puede verse disminuido; pongamos, por ejemplo, el caso especial de radiación incidente a lo largo del eje \hat{x} y linealmente polarizada en la dirección \hat{y} . Supongamos un objeto dispersor con reflexiones de simetría en los planos xy y xz , lo cual nos da un sistema de simetría cuatro, ésto equivale a un número de $N/4$ momentos dipolares desconocidos. El momento dipolar en la posición (x, y, z) equivale al momento dipolar en las posiciones $(x, -y, z)$, $(x, -y, -z)$, $(x, y, -z)$, por lo tanto, aprovechando la simetría de la partícula, la ecuación fundamental queda caracterizada por una matriz \tilde{A} de $3N/4 \times 3N/4$ y dos vectores \tilde{P} y \tilde{E}_{inc} de dimensión $N/4$.

DDSCAT resuelve la ecuación fundamental usando el método iterativo de gradiente conjugado (GC) complejo. El código ofrece dos opciones, una es usando el algoritmo propuesto por Petravac y Kuo-Petravic [65] y la otra el algoritmo de Cunha y Hopkins. Ambos algoritmos trabajan bien, sin embargo, en la guía de DDSCAT se menciona que el algoritmo de Cunha suele ser más rápido que el de Kuo-Petravic, por un factor cercano a dos. Para los cálculos presentados en el presente trabajo de investigación, hemos elegido, por razones obvias, el uso del algoritmo propuesto por Cunha y Hopkins.

La idea central del método GC se basa en resolver la ecuación de la forma (3.37) mediante un procedimiento iterativo. Parte de un valor inicial propuesto para $p_i^{(0)}$, donde el superíndice indica el número de iteración y se va generando una secuencia de valores $p_i^{(n)}$ con $n = 1, 2, \dots$ que convergen monótonamente hacia la solución exacta.

Una descripción de los pasos que sigue el método GC se describen en el apéndice C. DDSCAT inicia con un valor inicial propuesto $\vec{P} = 0$ y luego de manera itera-

tiva va mejorando el valor estimado para \vec{P} hasta que la ecuación fundamental es satisfecha bajo cierto margen de error. La tolerancia de error la marca la siguiente condición:

$$\frac{|\mathbf{A}^\dagger \mathbf{A} \mathbf{P} - \mathbf{A}^\dagger \mathbf{E}|}{|\mathbf{A}^\dagger \mathbf{E}|} < h,$$

donde h es el error de tolerancia.

Usando un margen de error $h = 10^{-5}$ para partículas esféricas de plata de radio 7 nm en el vacío, comparamos los resultados proporcionados por DDA con los obtenidos usando la teoría de Mie y encontramos que la precisión en cuanto a la intensidad de la resonancia del plasmón es cercana a un 14% si se emplean alrededor de 500,000 dipolos. La convergencia para una esfera es lenta, por lo que fue necesario usar un número tan grande de dipolos para obtener la precisión anterior. En cuanto a la posición de la RPS, encontramos convergencia inmediata al resultado predicho por la teoría de Mie.

La exactitud de DDA también depende de la polarizabilidad asignada al arreglo de dipolos, por eso tiene sentido preguntarnos ¿qué polarizabilidad debemos asignar al sistema?. A continuación presentamos propuestas ya existentes para modelar la polarizabilidad.

3.5.2. Elección de la polarizabilidad

En la aproximación de dipolo discreto representamos al objeto dispersor por un conjunto finito de dipolos ideales, pero para poder garantizar precisión en el método, necesitamos asignar una polarizabilidad adecuada al sistema de dipolos. A continuación describimos algunos modelos propuestos para la polarizabilidad de los dipolos.

Clausius-Mossoti consideró el problema de un sistema formado por un número finito N de dipolos colocados en una malla cúbica de tamaño de red d_0 y encontró que la polarizabilidad del dipolo colocado en la posición \vec{r}_i es de la forma [32]:

$$\alpha^{CM} = \frac{3 \epsilon_i - 1}{\eta \epsilon_i + 2} \quad i = 1, \dots, N, \quad (3.38)$$

donde ϵ_i es la función dieléctrica compleja del dipolo en la posición \vec{r}_i y $\eta = N/V = 1/d_0^3$. La ecuación (3.38) resulta exacta para una red cúbica infinita en el límite estático o de frecuencia cero, es decir, cuando $kd_0 \rightarrow 0$ [32, 66] y no es exacta para frecuencias finitas.

Draine [51] consideró un sistema de N dipolos colocados en una malla, sugirió que cada dipolo de la malla, además de verse afectado por la presencia del campo eléctrico incidente y del campo debido a los otros $N - 1$ dipolos, también se veía afectado

por un campo provocado por efectos de radiación dipolar, de éste último ya hemos hablado detalladamente en la sección 2.5. Entonces:

$$\vec{p}_i = \alpha_i \vec{E}_{loc,i} = \alpha_i^{CM} (\vec{E}_{loc,i} + \vec{E}_{rad,i}), \quad (3.39)$$

donde $\vec{E}_{loc,i}$ es el campo local, y α_i es la polarizabilidad del i -ésimo dipolo:

$$\alpha_i = \frac{\alpha_i^{CM}}{1 - (2/3)ik^3\alpha_i^{CM}} = \alpha_i^{CM} \left[1 - \frac{2i}{3N} (ka_{ef})^3 \frac{\epsilon_i - 1}{\epsilon_i + 2} \right]^{-1}, \quad (3.40)$$

donde $a_{ef} = (3N/4\pi n)^{1/3}$ es el radio efectivo de una esfera que contiene N dipolos. Observemos que el segundo término entre paréntesis de la ecuación (3.40) es proporcional a $(ka_{ef})^3/N$, y desaparece en los casos límite de frecuencia cero ($ka_{ef} \rightarrow 0$) o límite continuo ($N \rightarrow 0$), tal que recuperamos la polarizabilidad propuesta por Clausius-Mossotti. Nos referiremos a la expresión (3.40) como polarizabilidad de “Clausius-Mossotti más reacción radiativa” (CMRR).

En 1993, Draine [62] presentó la deducción de la relación de dispersión (LDR) para la polarizabilidad de un arreglo de puntos polarizables colocados en una malla cúbica. Encontrando para el dipolo en la posición i -ésima una polarizabilidad dada por:

$$\alpha_i = \frac{\alpha_i^{nr}}{1 - (2/3)i(\alpha_i^{nr}/d^3)(k_0d)^3}, \quad (3.41)$$

con

$$\alpha_i^{nr} = \frac{\alpha_i^{CM}}{1 + (\alpha_i^{CM}/d^3)[b_1 + m^2b_2 + m^2b_3S](k_0d)^2}, \quad (3.42)$$

donde los valores de las constantes son:

$$\begin{aligned} b_1 &= -1,8915316, \\ b_2 &= 0,1648469, \\ b_3 &= -1,7700004, \end{aligned}$$

y α_i^{CM} definida por la ecuación (3.38), $S \equiv \sum_j (a_j e_j)^2$, a_j, e_j son las componentes de los vectores unitarios que definen la dirección de propagación y de polarización, respectivamente.

El código DDSCAT 6.0 asigna una polarizabilidad a cada uno de los dipolos del arreglo dada por la LDR, ecuación (3.41). Draine demostró [51] que LDR da mejores resultados que el uso de la polarizabilidad propuesta por Clausius-Mosotti (3.38), e incluso que Clausius-Mossotti más reacción radiativa CMRR (3.40). Draine comparó las eficiencias ópticas de una esfera empleando DDSCAT considerando LDR y CM, los resultados a su vez fueron comparados con los predichos por la teoría de Mie, encontrando algo ya esperado, en el límite estático los modelos de la polarizabilidad CM, CMRR y LDR convergen a los mismos resultados, pero difieren cuando el valor kd va creciendo.

3.5.3. Orientación y generación del blanco

Para caracterizar la orientación del blanco y el estado de polarización de la radiación incidente, DDSCAT se ayuda de dos sistemas de referencia, uno llamado sistema L que se encuentra fijo en el laboratorio y otro llamado sistema B que se encuentra fijo en el blanco u objeto dispersor. Siempre supondremos que la radiación incidente se propaga en la dirección a lo largo del eje x del sistema L. El sistema B nos ayuda a determinar la orientación del blanco respecto del sistema L. Los vectores $\hat{a}_1, \hat{a}_2, \hat{a}_3$ se encuentran fijos en el blanco y son perpendiculares entre sí. La orientación del blanco en el sistema L está determinada por la dirección de los vectores \hat{a}_1 y \hat{a}_2 por medio de los ángulos (β, Θ, Φ) , tal como se muestra en la fig. (3.2). Los ángulos polares Θ, Φ especifican la dirección de \hat{a}_1 respecto de la dirección de la radiación incidente \hat{x} ; cuando $\Phi = 0$ el eje \hat{a}_1 se encuentra en el plano $\hat{x}\hat{y}$. Una vez que se determina la dirección de \hat{a}_1 , el ángulo β especifica como debe ser rotado el blanco alrededor del eje \hat{a}_1 , por ejemplo, cuando $\beta = 0$, \hat{a}_2 está en el plano $\hat{a}_1\hat{x}$, (fig. 3.2).

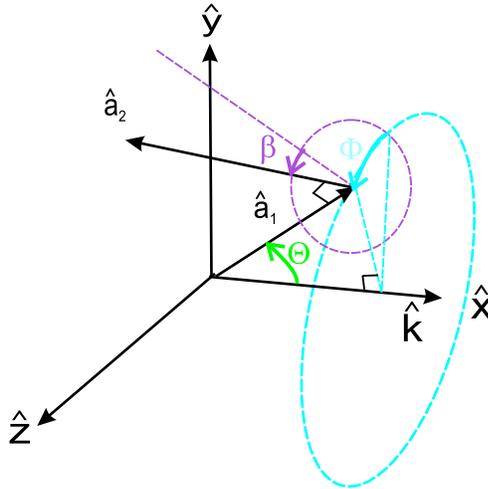


Figura 3.2: Sistema L y B para determinar la dirección del haz incidente y la orientación del blanco.

DDSCAT contiene rutinas para generar arreglos de dipolos que representan blancos de varias geometrías, las rutinas que ya están incluidas generan esferas, elipsoides, tetraedros, prismas rectangulares o hexagonales con caras planas, dos o tres elipsoides tocándose.

En el presente trabajo nos enfocamos en el estudio de propiedades ópticas de nanopartículas metálicas de diferentes morfologías. Las nanopartículas metálicas que se crecen en los laboratorios con las técnicas actuales de síntesis suelen presentar formas tales como icosaedros, cuboctaedros, decaedros, sólo por mencionar algunas, y estas morfologías no están contempladas en la lista de rutinas predeterminadas

por DDSCAT, por lo que nos vimos en la necesidad de escribir nuestras propias rutinas que generan arreglos de dipolos representando icosaedros, octaedros, cubos con diferentes truncamientos, incluyendo el cuboctaedro, y varios tipos de decaedros como el decaedro regular, el de Marks, el redondeado y el estrella, también estudiamos partículas alargadas y por ello hicimos rutinas para generar prismas hexagonales, rectangulares y pentagonales, pero con las caras de los extremos no planas. En el apéndice E hemos descrito los puntos generales para desarrollar cualquiera de los arreglos antes mencionados.

Capítulo 4

Respuesta óptica de nanopartículas de metales nobles

4.1. Introducción

Los materiales a nanoescala revelan nuevas propiedades, las cuales dependen del tamaño y la forma del material. En los metales nobles, éstas propiedades se deben a su cualidad de soportar plasmones de superficie que absorben luz visible. La frecuencia a la cual se excitan los plasmones dependen de la forma, material, tamaño y del medio que rodea a la partícula, tal como lo mostraremos a lo largo del presente capítulo. Como teóricos, nos hemos enfocado en el estudio de NPs de metales nobles, en particular, plata, oro y cobre para entender mejor el comportamiento de sus RPS, ya que junto con la habilidad de los experimentales para sintetizarlos en diferentes tamaños y formas, se vuelven potencialmente útiles en el área de catálisis [3].

Existe una amplia variedad de técnicas dedicadas al crecimiento de partículas metálicas a escala nanométrica, las cuales pueden incluir procesos térmicos, químicos, coloidales, deposición de vapor, ablación láser, etc.[1, 67]. La existencia de tan diversas técnicas se debe a que los expertos buscan métodos con los cuales se obtengan partículas metálicas estables ya sea embebidas en una matriz o sobre un sustrato, con tamaños, formas y distribuciones controladas. Los tamaños van desde unos cuantos nanómetros hasta cientos de ellos [42] y las formas van desde casi esferas, a otras con menor grado de simetría tales como cubos, icosaedros, decaedros, tetraedros, nanoalambres, nanotubos, etc. [7, 14, 17, 22]. Existen NPs con formas más complejas que las mencionadas anteriormente, pero que son obtenidas o derivadas a partir de las primeras, tales como los cubos con diferentes truncamientos; el decaedro de Marks, decaedro redondeado y el decaedro estrella, que son producto del decaedro regular truncado [20].

CAPÍTULO 4. RESPUESTA ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE METALES NOBLES

4.1. INTRODUCCIÓN

Por su parte, los científicos dedicados a métodos de preparación de nanopartículas de metales nobles encaminan sus esfuerzos al desarrollo y caracterización de las nanopartículas, con el fin de darles una aplicación en áreas como la optoelectrónica, espectroscopía, fotónica, catálisis, o bien en la generación de dispositivos de almacenamiento de información, interruptores ópticos, sensores, biosensores, guías de onda, etiquetadores, catalizadores, etc. [9, 12, 68]. Las nanopartículas se encuentran a la misma escala de tamaño de las macromoléculas biológicas, proteínas y ácidos nucleicos, la interacción que se puede dar entre ellas es estudiada con fines de aplicación en biosensores, etiquetadores celulares, para diagnóstico de enfermedades y como agentes terapéuticos [10, 11, 13].

Los expertos en síntesis están haciendo la parte que les corresponde al generar técnicas cada vez mejores y con las cuales es posible tener un mayor control en la forma y tamaño; por lo tanto, los que hacemos ciencia básica, nos debemos a la tarea de explicar la dependencia de las RPS en función del material, tamaño, forma y ambiente que rodea a la partícula.

La sección (4.2) está dedicada, solamente, al estudio de NPs no esféricas de plata en el vacío. Los resultados presentados corresponden a NPs de volumen equivalente al de una esfera de radio 10 nm, para las cuales fue necesario considerar ETF. La elección de éste tamaño se debe a que en los inicios del trabajo de investigación doctoral se me dió la tarea de simular espectros ópticos de NPs de plata de radio aproximado a 2.5 nm. Entonces, estábamos interesados en estudiar sistemas donde la absorción es equivalente a la extinción. Además, ya habíamos realizado estudios sobre esferas de plata (los cuales presentamos en el capítulo 2) y consideramos que un radio de 10 nm, es un tamaño representativo del comportamiento de NPs “pequeñas”.

Los resultados presentados en la sección 4.2 incluyen el cubo, tetraedros, icosaedros, octaedros y decaedros. Buscamos similitudes y diferencias entre la eficiencia óptica de todas las morfologías. Para entender mejor los efectos de la forma sobre las RPS, estudiamos de manera detallada los efectos de truncamiento en cubos y decaedros, lo que nos llevó a nuevas morfologías como el cuboctaedro y los decaedros truncados de Marks, estrella y redondeado. Siempre que nos fue posible, comparamos nuestros espectros teóricos con resultados experimentales, sin embargo, la mayoría de las NPs sintetizadas son de mayor tamaño, lo cual sólo nos permite hacer una comparación cualitativa. Al final de la sección 4.2 incluimos un estudio de la influencia del medio sobre las RPS. Tomamos algunas geometrías de interés y comparamos sus espectros en medios con diferente índice de refracción.

En la sección 4.3, presentamos la eficiencia de extinción de partículas elongadas de plata, oro y cobre que se encuentran en un medio cuyo índice de refracción es 1.47, el cual se puede asociar a una matriz de silicio o dimetil sulfoxido. Los

resultados presentados en esta sección corresponden a NPs de volumen equivalente a una esfera de radio 40 nm, entonces la eficiencia de extinción es resultado de procesos de absorción y dispersión por parte de la NP. Consideramos que partículas con cierta forma inicial, sufren deformación que resulta en partículas elongadas con sección transversal circular, cuadrada, pentagonal o hexagonal [6, 16, 69]. Analizamos las diferencias y similitudes entre la respuesta óptica de estas morfologías, con el fin de encontrar una relación entre la morfología y las RPS que la caracterizan.

Todos los resultados mostrados en el presente capítulo, representan la eficiencia ópticas de una sola partícula, sin embargo, son bien aplicados a sistemas diluidos. En el límite diluido, las interacciones entre partículas son despreciables, así que se puede modelar el sistema considerando la respuesta óptica de una partícula multiplicada por la concentración de partículas [70]. Además, si se conoce la distribución de forma y tamaño, simplemente hay que considerar la densidad de partículas de cada forma y cada tamaño y promediar adecuadamente las eficiencias respectivas.

Dado el tamaño de las NPS aquí reportadas, para simular adecuadamente las eficiencias ópticas hemos requerido contemplar ETF, para lo cual, la función dieléctrica del material en bulto es debidamente corregida de acuerdo con la ecuación:

$$\epsilon(\omega, a) = \epsilon_{\text{bulto}}(\omega) - \epsilon_{\text{intra}} + \left\{ 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega[\omega + i\gamma_{\text{bulto}} + i v_F/a]} \right\}, \quad (4.1)$$

donde empleamos como ϵ_{bulto} la función dieléctrica de la plata, oro y cobre medida experimentalmente por Johnson y Christy [37]. Los valores de la velocidad de Fermi v_F y de la frecuencia de plasma ω_p los tomamos de la tabla A.1.

4.2. Nanopartículas de plata

La plata muestra propiedades ópticas que ningún otro material presenta en el intervalo del visible y del infrarrojo cercano, por ejemplo secciones transversales de dispersión que son órdenes de magnitud mayores a la emisión por fluorescencia de tintes orgánicos o fuertes incrementos locales de campos electromagnéticos; dichos fenómenos resultan de la sintonización de la frecuencia de resonancia de los plasmones de superficie. Las NPs de plata se caracterizan por su rápida respuesta óptica, del orden de algunos picosegundos, en el intervalo de luz del visible, por lo que hacen de sus propiedades ópticas un motivo de estudio de la investigación básica y la aplicada.

Gracias a la pequeña contribución de las transiciones interbanda en la función dieléctrica de la plata, resulta relativamente fácil identificar los plasmones de superficie que caracterizan a las NPs de este material. Ésto no ocurre con el

oro y el cobre, donde las transiciones interbanda nos dificultan identificar las RPS asociadas a la forma (en el apéndice A graficamos la contribución inter e intrabanda a la $\epsilon(\omega)$ de la Ag, Au y Cu), lo cual se mostrará a lo largo de la sección 4.3.

La convergencia de los resultados obtenidos con DDA, tiempo de cómputo en función de N y otros detalles fueron ampliamente abordados por el colega I. Sosa en su tesis de maestría [63]. I. Sosa recomienda emplear más de 100,000 dipolos para representar el objeto sólido. El margen de error elegido es del orden de 10^{-5} . Para poder realizar una mejor comparación entre todas las geometrías estudiadas, consideramos el volumen de todas ellas igual al de una esfera de radio 10 nm.

4.2.1. El cubo, cubos truncados y octaedro

La dirección en la que incide la radiación electromagnética influye en la respuesta óptica que presenta el dispersor. DDSCAT fija la dirección de incidencia suponiéndola siempre en la dirección del eje x del sistema de referencia L y permite considerar diferentes orientaciones del blanco determinadas por los ángulos β , Θ y Φ definidos en la fig. (3.2).

Para blancos aleatoriamente orientados se calcula el promedio orientacional de $\langle Q(\beta, \Theta, \Phi) \rangle$:

$$\langle Q \rangle = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\beta \int_{-1}^1 d\cos\Theta \int_0^{2\pi} d\Phi Q(\beta, \Theta, \Phi).$$

Los promedios son calculados dando los valores de entrada de β , Θ y Φ en el intervalo de interés, por ejemplo, en el caso de tener un blanco asimétrico, es necesario que β corra de 0 a 360, Θ de 0 a 180 y Φ de 0 a 360. Pero el considerar muchas orientaciones implica cierto costo computacional, en particular el promedio de Φ no requiere tanto esfuerzo computacional al ir de 0 a 360, pero en el cálculo de los promedios de β y Θ es donde se centra la mayoría del costo computacional.

El cubo tiene como elementos de simetría cuatro ejes C_3 (las diagonales espaciales), tres ejes C_4 (que unen los centros de caras opuestas), seis ejes C_2 (que unen los puntos medios de bordes opuestos), un centro de simetría y nueve planos de reflexión (una breve definición y descripción de las operaciones y elementos de simetría la hemos incluido en el apéndice D, donde hemos recurrido a la notación de Schönflies.); el grupo completo de transformaciones de simetría del cubo es el grupo octaedral \mathcal{O}_h . DDSCAT considera el vector \hat{a}_1 normal a una de sus caras cuadradas, como el cubo presenta simetría de orden 4 para rotaciones alrededor del eje \hat{a}_1 entonces β sólo necesita correrse de 0 a 90. Además, el ángulo Θ sólo necesita correrse de 0 a 90 porque cualquier orientación (β, Θ, Φ) es indistinguible de $(\beta, 180 - \Theta, 360 - \Phi)$.

En la fig. (4.1) mostramos algunas direcciones de interés del campo incidente sobre el cubo, en a) la dirección de propagación del campo incidente es perpendicular a una de las caras cuadradas, en b) a uno de los vértices y en c) sobre uno de los bordes.

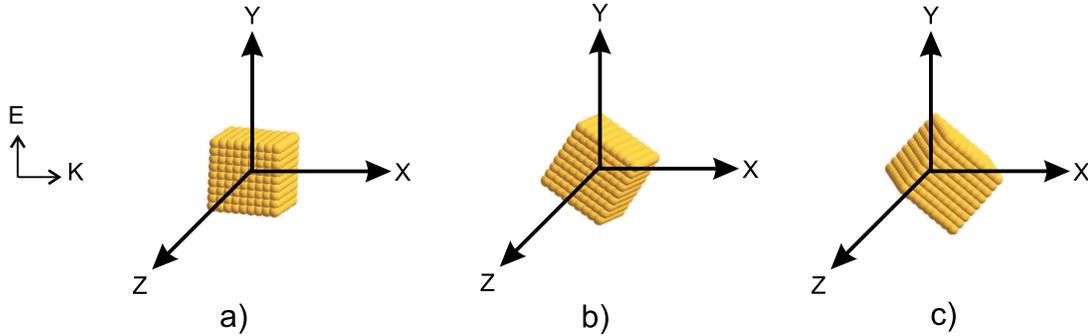


Figura 4.1: Diferentes orientaciones de un dispersor cúbico respecto de un campo EM incidente en dirección X .

La respuesta de absorción del cubo, cuando la luz incide perpendicular a una de sus caras¹, se muestra en la fig. (4.2). Nosotros observamos, de una serie de cálculos que no mostramos aquí, que dadas las propiedades de simetría del cubo, la respuesta de absorción obtenida del promedio orientacional, es decir, haciendo un “barrido” de diferentes valores de (β, Θ, Φ) , es prácticamente igual a la obtenida para una sola configuración de la luz incidente. Entonces, el espectro mostrado en la fig. (4.2) representa bien la eficiencia de extinción de un cubo orientado arbitrariamente. La diferencia entre el promedio orientacional y una sola orientación, radica en que el primero requiere mucho mayor tiempo de cómputo que el segundo.

Como podemos observar de la fig. (4.2) el cubo muestra una rica estructura en picos, los cuales representan las resonancias de los plasmones y están asociados a distribuciones de carga sobre su superficie. A diferencia de la esfera, la cual sólo presenta una RPS asociada a la distribución de carga dipolar, el cubo presenta una rica estructura en el espectro, donde hemos identificado de manera cualitativa 6 resonancias. Debido a la geometría del cubo, las cargas eléctricas tienen varias posibilidades de acomodamiento sobre su superficie, lo cual genera un aumento en el número de RPS. De las 6 RPS señaladas cada una con una flecha en la fig. (4.2), las dos que se encuentran a longitudes de onda más grandes corresponden a una distribución de carga dipolar en $\lambda = 406$ nm y una distribución de carga cuadrupolar en $\lambda = 383$ nm, respectivamente. La parte del espectro correspondiente a longitudes de onda menores a 335 nm es muy parecida a la observada en la esfera, prolatos y oblatos, ello se debe a que ahí dominan los efectos por transiciones interbanda, los cuales son poco sensibles al tamaño y forma del objeto dispersor.

¹Ésta orientación se indica con los valores de entrada $(\beta = \Theta = \Phi = 0)$ en DDSCAT.

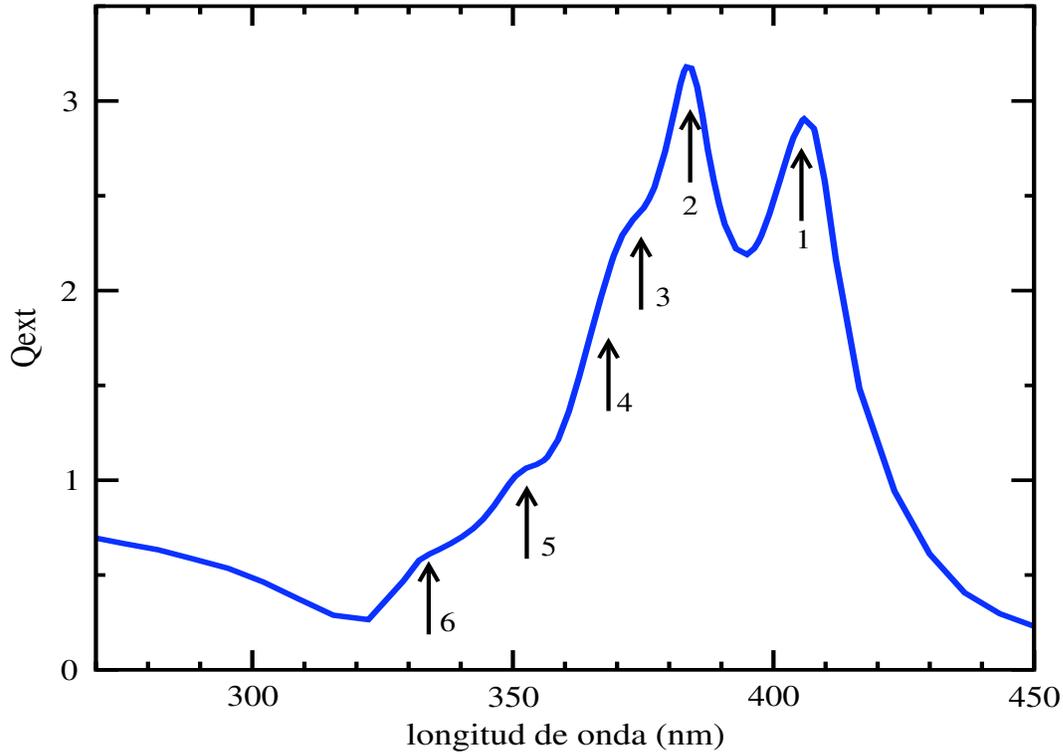


Figura 4.2: Espectro de extinción de un nanocubo de plata en el vacío.

Nuestros resultados los corroboramos cualitativamente con los obtenidos teóricamente por R. Fuchs [38], quien de manera analítica encontró para el cubo 9 resonancias y de las cuales 6 de ellas son las más intensas y representan el 96 % del espectro. Las distribuciones de carga asociadas a cada uno de los plasmones encontrados para el cubo las mostramos en la fig. (4.3), donde el signo + significa que la parte real de la carga de polarización superficial es positiva, el signo - que es negativa y las líneas punteadas representan los ceros, las figuras representan sólo un octavo del cubo. El campo aplicado está en la dirección x y el origen del sistema de coordenadas está en el centro del cubo. El momento dipolar está en la dirección $+z$ para todos los modos normales. La parte real de la carga de polarización superficial cambia de signo bajo una reflexión en el plano xy .

Efectos de truncamiento en el cubo.

Supongamos un cubo de lado l , la manera de truncarlo consiste en hacer cortes sobre las caras cuadradas con ayuda de planos [111], de tal forma que se eliminen los ocho vértices agudos. Nosotros consideramos cubos truncados al hacer cortes en las caras cuadradas de $l/8, l/6, l/4, l/3$ y $l/2$. Para un truncamiento de $l/8, l/6, l/4$ y $l/3$ obtenemos geometrías con ocho caras triangulares y seis caras octagonales tal

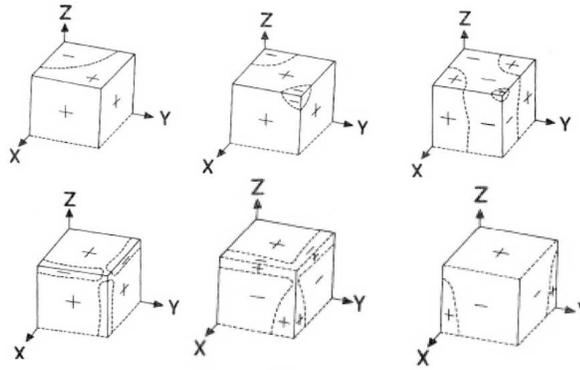


Figura 4.3: Distribuciones de carga sobre la superficie de un cubo, predichas teóricamente por R. Fuchs.

como se muestra en la fig. (4.4); en el caso de máximo truncamiento, $l/2$, la figura obtenida es bien conocida como el cuboctaedro y consta de ocho caras triangulares y seis caras cuadradas.

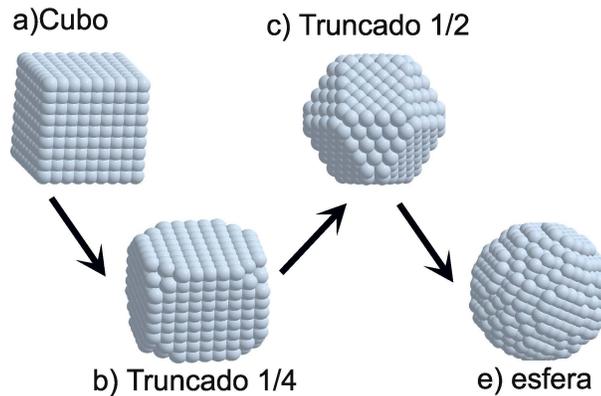


Figura 4.4: Arreglo de dipolos de cubos con diferentes truncamientos. A mayor truncamiento la partícula adquiere mayor grado de simetría.

Los cubos truncados mantienen los mismos elementos de simetría del cubo (apéndice D), y en base a lo observado previamente para el cubo, sólo calculamos para una configuración de la luz incidente, lo cual nos ahorra tiempo computacional y sin perder información de las RPS de un cubo truncado orientado arbitrariamente.

En la fig. (4.5) mostramos la extinción de un cubo con diferentes truncamientos y los comparamos con el espectro del cubo perfecto. Dadas las propiedades de simetría de los cubos truncados, Vemos que los efectos de truncamiento, aunque éste sea muy pequeño, son importantes porque cuando truncamos al cubo en un $1/8$ de su longitud surgen diferencias apreciables con respecto al cubo. Para todos los

caso de truncamiento contemplados, observamos que existe una resonancia principal que se corre moderadamente a longitudes de onda menores conforme aumenta el truncamiento, también conforme aumenta el truncamiento se observa, excepto para el cuboctaedro, que el espectro se vuelve menos ancho, ésto es consecuencia del corrimiento de la resonancia principal hacia longitudes de onda menores y el que la posición de las resonancias de menor intensidad no se ve apreciablemente afectada por el truncamiento. El número de resonancias aparentemente disminuye conforme aumenta el truncamiento, pero lo que en realidad está ocurriendo es que las resonancias que se encuentran en λ s mayores, se van corriendo hacia el azul acercándose cada vez más a las resonancias de menor intensidad y ello dificulta localizar su posición pareciendo que son una sola.

Nosotros asociamos la diferencia entre la respuesta óptica de un cubo y un cubo truncado a la presencia de vértices agudos [71]. Conforme la partícula adquiere una morfología tipo esfera, es decir, los vértices que unen sus caras son menos agudos, la posición de la resonancia principal tiende a la de la esfera. El cuboctaedro, que corresponde al truncamiento máximo, muestra un espectro más ancho y la intensidad de su resonancia principal es notablemente menor a la de los otros cubos truncados, su espectro es el más similar al de una esfera. Por último, hacemos ver que la estructura del espectro correspondiente a longitudes de onda menores a 335 nm, no se ve afectada por la forma de la partícula.

Comparación con experimentos.

La síntesis de cubos de plata casi perfectos en solución ha sido reportada por B. J. Wiley y colaboradores, ellos emplean la síntesis de polirol, en la cual el etilenglicol (EG) sirve como solvente y como agente reductor, detalles del método se pueden consultar en [16]. Con el mismo método, a partir de una “semilla” cristalina, ellos han producido nanocubos de plata con un truncamiento controlable de las esquinas, bipirámides y nanoalambres pentagonales, la obtención de las distintas morfologías depende de la incorporación de Cl^- , Br^- o Fe^- a la solución de PVP (polivinil pirrolidone), respectivamente ². El método tiene el beneficio de que el ritmo de la reducción se controla variando la temperatura.

En el cuadro B) de la fig. (4.6) mostramos imágenes SEM ³ de los cubos truncados, y en C) de los cubos casi perfectos, producidos con la técnica propuesta

²Wiley y colaboradores observaron que sin el uso de PVP como agente estabilizador no ocurre reducción, además de acuerdo con sus experimentos, sugieren que el PVP interactúa fuertemente con los átomos de Ag que están sobre las caras $\{100\}$ y en menor medida con los de las caras $\{111\}$, por eso se logran las estructuras mencionadas

³En general, para emplear microscopía a una solución es necesario, mediante algún procedimiento, someterla a un proceso de “secado”, por lo tanto, las imágenes de microscopía no muestran la distancia de separación real entre los elementos del sistema diluido.

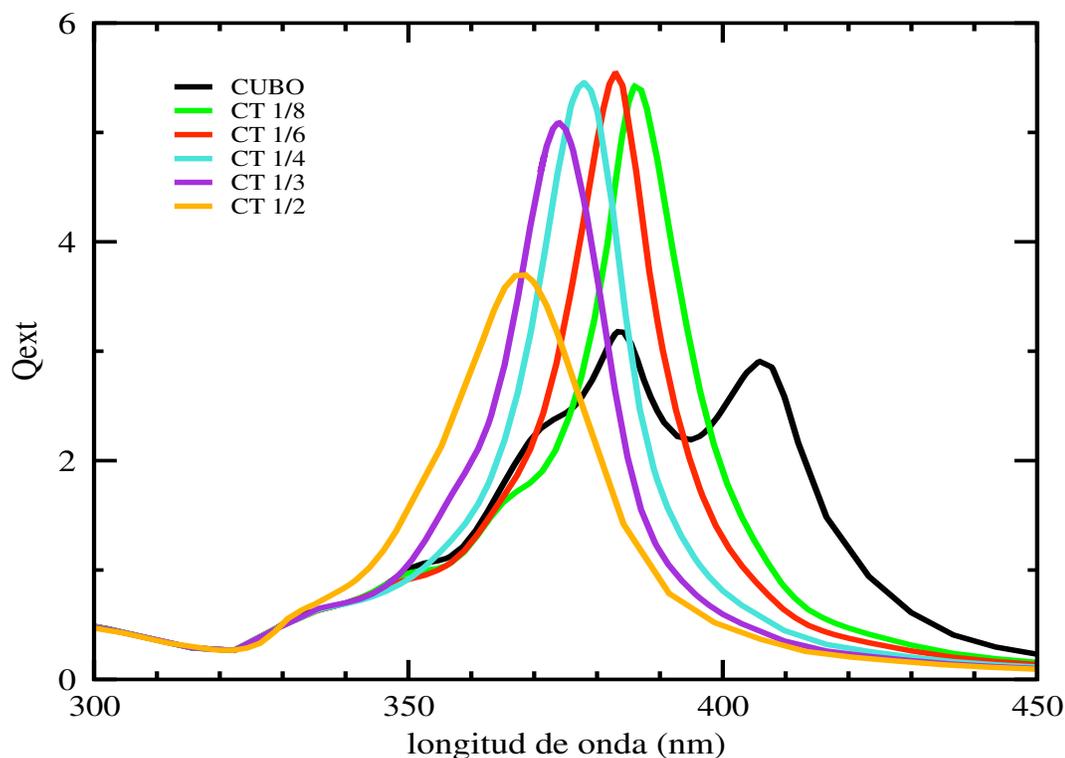


Figura 4.5: Extinción de nanocubos truncados de plata.

por Wiley y Colaboradores. Los cubos perfectos fueron sintetizados después de 26 horas de iniciada la reacción, mientras que los cubos truncados se obtuvieron después de 46 horas. En el recuadro D) se comparan los espectros de extinción UV-vis normalizados de las estructuras suspendidas en agua. La curva B es la extinción de los cubos truncados y la curva C de los cubos perfectos.

Los cubos perfectos y truncados sintetizados por Wiley y colaboradores son mucho más grandes que los aquí simulados teóricamente. Por ello, sólo podemos hacer una comparación cualitativa de nuestros resultados mostrados en la fig. (4.5) con las curvas espectrales B y C del recuadro D) de la fig. (4.6). Los varios picos que caracterizan a la morfología cúbica se hacen presentes en la curva C de la fig (4.6). Las discrepancias entre nuestros resultados y el experimento se deben a efectos de amortiguamiento por radiación, ya que nuestros cálculos corresponden a un cubo de lado ≈ 16.12 nm y los cubos sintetizados por Wiley, son mucho más grandes, casi de 100 nm de lado ⁴, por lo que los efectos de radiación en partículas de gran tamaño generan un corrimiento hacia longitudes de onda mayores y un mayor ensanchamiento del espectro. Además el índice de refracción en el que se

⁴Una vez conocidos y entendidos los efectos de aumento de tamaño en las NPs, no consideramos necesario reproducir los cálculos para los cubos de gran tamaño ya que además éstos requieren gran cantidad de tiempo computacional.

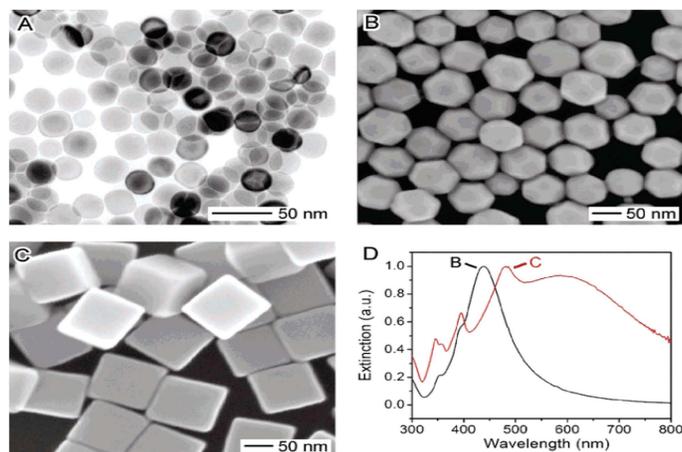


Figura 4.6: En A) Imagen TEM de las semillas cristalinas formadas cuando se agregó $NaCl$ a la síntesis. B) Imagen SEM de nanocubos truncados producidos después de 46 horas en una reacción a la cual se incorporó $NaCl$. C) Imagen SEM de cubos perfectos producidos después de 26 horas en una reacción a la cual se agregó HCl . En D) Espectros experimentales de cubos y cubos truncados, la línea C corresponde a los cubos perfectos mostrados en el recuadro C) y la línea B a los cubos truncados del recuadro B). Las imágenes fueron tomadas de la referencia [16]

encuentran los cubos sintetizados es mayor a 1, más adelante mostraremos que ello también genera un ensanchamiento en el espectro y un corrimiento hacia el rojo.

La fig. (4.7) corresponde a otros sistemas sintetizados por Wiley [16]. En ella, al igual que en la fig. (4.6), se muestran comparativamente los espectros experimentales de cubos perfectos y de cubos truncados, la concentración de estos sistemas es de $0.929 \text{ m}^2/\text{L}$. Sus mediciones experimentales concuerdan con los nuestros, ya que existe un corrimiento hacia el azul de la resonancia principal como consecuencia del truncamiento en el cubo, además se aprecia claramente mayor estructura en el espectro de los cubos en comparación con el espectro de los cubos truncados. Otra vez, el espectro medido por Wiley de la fig. (4.7) se diferencia de los que obtuvimos en la fig. (4.5) porque Wiley sintetiza cubos muy grandes para los cuales los efectos de amortiguamiento por radiación hacen más ancho el espectro y lo corren hacia el rojo, además el índice de refracción del medio que hospeda a los cubos grandes es mayor a 1.

En algunos casos, principalmente cuando las NPs son del orden de unos cuantos nanómetros, las imágenes obtenidas por microscopía no son tan claras como las que hemos puesto en la fig. (4.6) y no se puede asociar una morfología precisa a las NPs. Apoyándonos en nuestros resultados podemos proponer a la espectroscopía óptica como una herramienta útil y complementaria a la microscopía para la caracterización

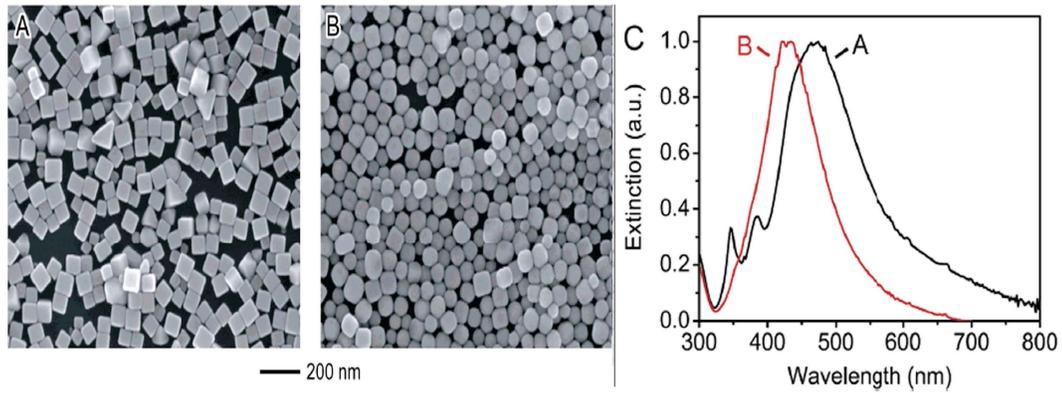


Figura 4.7: SEM de cubos de plata, en A) cubos perfectos, en B) cubos truncados. En C) Espectros experimentales de extinción UV-vis de las partículas de A) y B). Se observa el corrimiento hacia el azul de la resonancia principal como consecuencia del truncamiento en el cubo. Imágenes obtenidas del artículo [16].

de NPs.

El octaedro regular

Un octaedro es un poliedro de ocho caras, cada cara puede estar formada por figuras planas de siete lados o menos. Si las caras del octaedro son triángulos equiláteros iguales entre sí tenemos el llamado octaedro regular. El octaedro regular pertenece al mismo grupo de simetría del cubo, \mathcal{O}_h , por lo cual dada la simetría de la partícula, sólo consideramos una dirección de incidencia del campo eléctrico. En los cálculos con DDA empleamos $N = 182,207$ dipolos.

El volumen de un octaedro regular con arista de longitud l está dado por:

$$V = \frac{1}{3}\sqrt{2}l^3,$$

entonces el octaedro regular en estudio mide de lado ≈ 20.7 nm.

En la fig. (4.8) hemos graficado la eficiencia de extinción de un cubo, cuboctaedro y octaedro, el espectro de éste último es apreciablemente más ancho, lo cual nos indica una gran cantidad de RPS de intensidades similares, sin embargo, sólo pudimos identificar una resonancia en 389 nm, y otra alrededor de 370 nm.

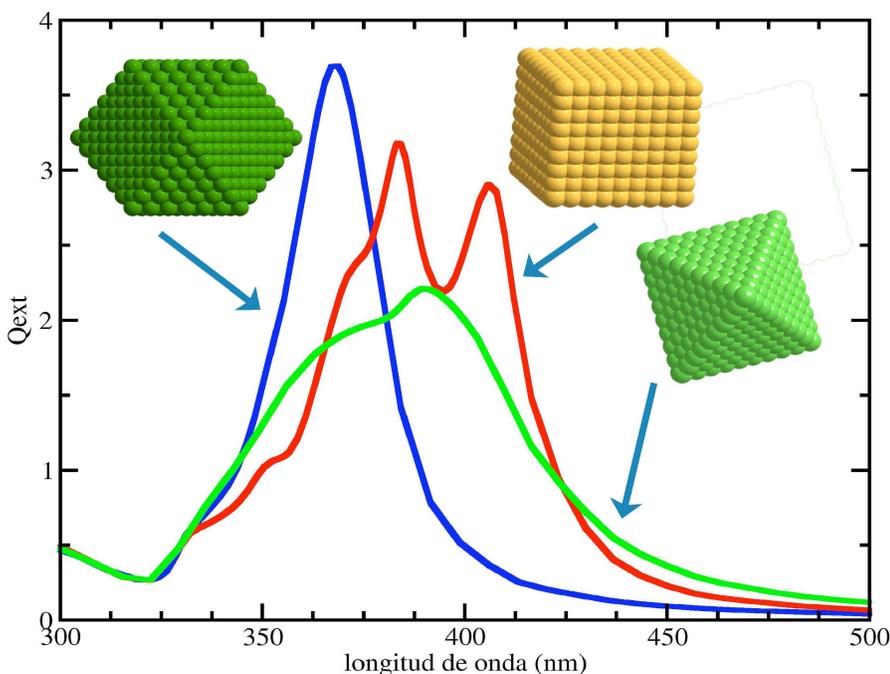


Figura 4.8: Espectros de extinción de un cubo, cubo-octaédrico y octaédrico de plata.

Andrea Tao y colaboradores también reportaron la síntesis de cubos truncados de plata, ellos hicieron un trabajo bastante completo al emplear un método de síntesis mediante el cual sintetizan cubos con diferentes valores de truncamiento en suspensión coloidal [17]. El procedimiento de síntesis seguido por Tao y colaboradores es una adaptación del desarrollado por Sun y Xua para crecer nanocubos de Ag y cajas huecas de Au [15]. Tao y colaboradores lograron controlar el truncamiento en base al tiempo que dura la reacción, de menor a mayor tiempo se pueden producir cubos, cubos truncados, cubo-octaédricos, octaédricos truncados y octaédricos. Tao y colaboradores sintetizaron suspensiones coloidales diluidas de nanocristales de plata con formas poliedrales regulares y con caras unidas $\{100\}$ y $\{111\}$, las NPs se encuentran en una matriz de material dieléctrico. Los nanocristales fueron crecidos usando el método poliol, donde la sal metálica es reducida por un solvente diol a temperaturas cercanas a 180 grados centígrados en presencia de un agente estabilizador polimérico.

Las imágenes SEM de las partículas sintetizadas se muestran en la fig. (4.9), en a) esquema del proceso de nucleación y de crecimiento, en b) cubos de lado $d \approx 80$ nm, en c) cubos truncados de lado $d \approx 120$ nm, en d) cubo-octaédricos de lado $d \approx 150-200$ nm, en e) octaédricos truncados de lado $d \approx 200-250$ nm y en f) octaédricos de lado $d \approx 250-300$ nm.

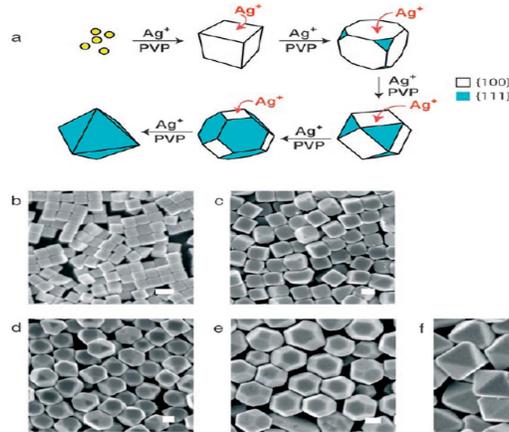


Figura 4.9: NPs sintetizadas por Tao y colaboradores [17], obtenidas dependiendo del tiempo de reacción del método empleado. En a) esquema del proceso de nucleación y de crecimiento, en el cual la plata se deposita continuamente sobre las facetas $\{100\}$ que eventualmente se convierten en las $\{111\}$. De b) a f) imágenes SEM de cubos, cubos truncados, cuboctaedros, octaedros truncados y octaedros, respectivamente.

Después de enjuagar las muestras con etanol para remover el exceso de polímeros, Tao y colaboradores procedieron a medir los espectros UV-vis que mostramos en la fig. (4.10). Los espectros de extinción de suspensiones coloidales de cubos, cuboctaedros y octaedros muestran diferencias entre ellos que son consecuencia de características inherentes de cada morfología, como por ejemplo, la presencia de vértices agudos. Dada la diferencia en tamaño de las NPs sintetizadas y de las que simulamos teóricamente, sólo podemos hacer una comparación cualitativa. Nuevamente, las diferencias entre nuestros resultados y los experimentales se deben principalmente al índice de refracción del medio en el cual se encuentran las NPs y a su tamaño, en las NPs grandes los efectos por amortiguamiento de radiación más los de dispersión, que ya son considerables, originan un corrimiento del espectro hacia el rojo y un ensanchamiento del mismo. A pesar del aumento de tamaño, en el cubo se sigue apreciando bastante riqueza estructural en su espectro, a diferencia de la cantidad de picos que se aprecian en el cuboctaedro y octaedro.

Por último, nos parece importante mencionar otra contribución del trabajo de Tao y colaboradores. Para investigar la dispersión dependiente de la forma de una sola partícula, ellos captaron la señal de dispersión de Rayleigh en el campo oscuro, para mayores detalles experimentales se puede consultar [17]. La luz dispersada por las NPs de plata fue captada con ayuda de un microscopio invertido equipado por un condensador de campo oscuro y un objetivo colector. En la fig. (4.11) se muestran las imágenes de la luz dispersada capturada por una cámara

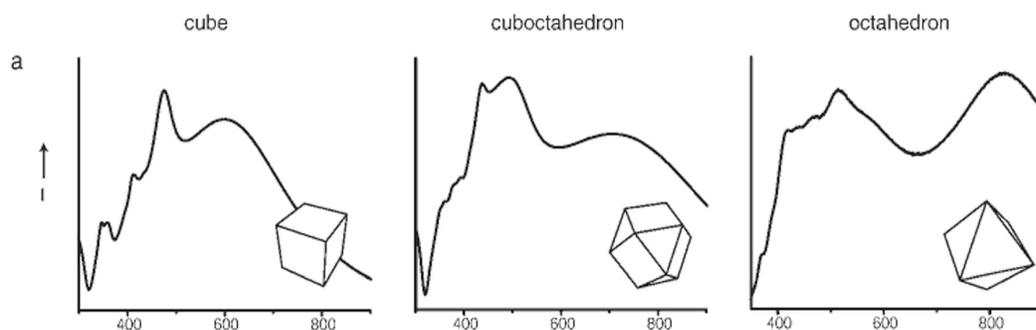


Figura 4.10: Espectros de extinción medidos experimentalmente por Tao y colaboradores [17]. Las curvas corresponden a los sistemas mostrados en los recuadros b), d) y f) de la fig. (4.9) .

digital.

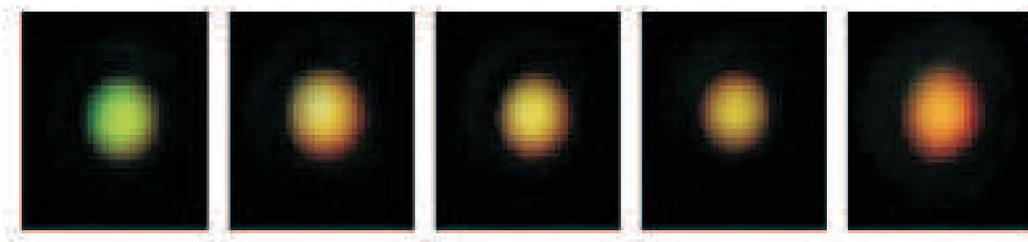


Figura 4.11: Imágenes de color real tomadas con una camara digital mostrando los diferentes colores que resultan de la dispersión. Cada imagen corresponde a la luz dispersada de un solo nanocrystal. De izquierda a derecha: el cubo, cubo truncado, cuboctaedro, octaedro truncado y octaedro. Los colores evolucionan del verde al naranja conforme aumenta el grado de truncamiento. Imagen tomada del artículo de Tao [17]

Nosotros vimos que a mayor truncamiento en los cubos pequeños, donde domina la absorción, la resonancia principal se va corriendo hacia el azul, tal como se aprecia en la fig. (4.5). Sin embargo, en los cubos truncados de gran tamaño (recordemos que los sintetizados por Tao ya son de cientos de nanometros), donde predomina la dispersión, tenemos que a mayor truncamiento el color evoluciona del verde al naranja. De éstas dos observaciones, podemos concluir que, los efectos de truncamiento en la respuesta óptica se invierten cuando aumenta considerablemente el tamaño.

4.2.2. El icosaedro regular

Un icosaedro es un poliedro de veinte caras iguales, las caras pueden ser polígonos de 19 lados o menos. Si las veinte caras son triángulos equiláteros iguales entre sí, el icosaedro se conoce como icosaedro regular, y es el que hemos elegido como objeto de estudio. Los elementos de simetría que definen al icosaedro corresponden al grupo puntual simetría \mathcal{I}_h , según la notación de Schönflies.

Dada la simetría del icosaedro (en el apéndice D se pueden consultar sus elementos de simetría), sólo es necesario calcular la eficiencia de absorción para una de sus orientaciones, lo cual nos permitió cierto ahorro en tiempo computacional, de tal modo que el esfuerzo computacional fue invertido en un arreglo de un número considerable de dipolos, en este caso, los cálculos se hicieron para un icosaedro simulado por 162,416 dipolos.

El volumen del icosaedro, cuya longitud de la arista es l , se calcula empleando la fórmula:

$$V = \frac{5}{12}(3 + \sqrt{5})l^3.$$

El icosaedro de nuestro interés tiene un volumen equivalente al de una esfera de radio 10 nm, entonces el icosaedro tiene aristas de longitud $l \approx 12.4$ nm. Otra longitud característica del icosaedro es la distancia entre dos de sus vértices opuestos, en particular aquellos que se encuentran en sus “puntas”. Nosotros hemos estimado dicha longitud a partir del radio de una esfera circunscrita al icosaedro, dado por la expresión:

$$r_{\text{circ}} = \frac{l}{4}\sqrt{10 + 2\sqrt{5}} \approx 0.9510l,$$

entonces, la distancia entre los dos vértices de las puntas del icosaedro de interés es $d = 2r_{\text{circ}} \approx 23.59$ nm.

Ocurre frecuentemente el caso de sistemas cuyas imágenes obtenidas con técnicas de microscopía muestran partículas casi esféricas, pero al comparar el espectro de absorción medido experimentalmente y el de esferas, calculado con la teoría de Mie, no coinciden [5]. Ello sugiere que las partículas tienen simetría casi esférica, como los icosaedros o cuboctaedros. En ocasiones no se tienen al alcance equipos de microscopía de alta resolución para determinar la forma exacta de la NP, por lo que nosotros sugerimos a la espectroscopía óptica como una herramienta complementaria a las microscopías. Por ejemplo, la fig. (4.12) muestra la extinción de una esfera y de un icosaedro, observándose diferencias bien marcadas entre la respuesta óptica de ambas, así que con ayuda de la espectroscopía óptica podemos determinar si la partícula es una esfera o un icosaedro.

En el espectro del icosaedro mostrado en la fig. (4.12) se puede observar que, su absorción es menos intensa que la de la esfera. Otra diferencia se encuentra en

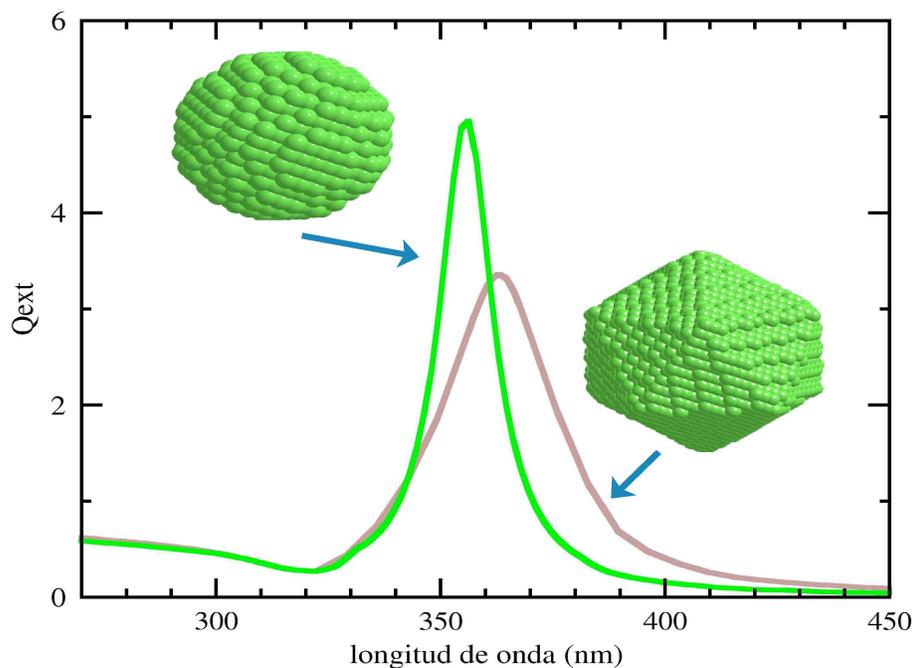


Figura 4.12: Comparación entre el espectro de extinción de la esfera (Mie) y el icosaedro (DDA).

la asimetría del espectro mismo, el lado izquierdo es ligeramente diferente al lado derecho de la resonancia principal, lo cual no ocurre en el espectro de la esfera, tal asimetría en el espectro la asociamos a la presencia de un número diferente de RPS a los lados de la resonancia principal. El espectro del icosaedro es más ancho que el de la esfera, abarca aproximadamente de 330 a 450 nm, el ancho del espectro del icosaedro lo caracterizamos por su FWHM, por sus siglas en inglés, (Full Width at the Half Maximum) y mide cerca de 30 nm y lo asociamos a la presencia de varias RPS que se encuentran cercanas entre sí y con intensidades similares; mientras que el ancho de banda de la esfera es menor ya que su FWHM es de 15 nm. El plasmón del icosaedro de mayor intensidad lo ubicamos en la posición $\lambda = 363$ nm y se encuentra corrido hacia una longitud de onda mayor que la de la esfera, que se ubica en $\lambda = 356$ nm.

Los resultados obtenidos para un icosaedro nos fueron de utilidad en la caracterización de un sistema de partículas coloidales, pero antes de entrar en detalles, primero mostraremos la respuesta óptica de un decaedro regular.

4.2.3. El decaedro regular y decaedros truncados

El decaedro regular consiste de diez caras en forma de triángulos equiláteros iguales, también se le conoce como bipirámide pentagonal porque lo podemos ver como dos pirámides pentagonales unidas por la base. El grupo puntual completo del decaedro regular es el grupo diedral \mathcal{D}_{5h} , según la notación de Schönflies. Los elementos de este grupo se caracterizan por tener un eje C_5 con un plano de reflexión normal a él (el grupo completo de simetría al que pertenece el decaedro se describe en el apéndice D). Dadas las propiedades de simetría del decaedro regular es necesario considerar diferentes orientaciones para conocer su respuesta óptica.

El decaedro regular que nos interesa simular tiene un volumen equivalente al de una esfera de radio 10 nm, Nosotros estimamos que la longitud de la arista del decaedro es ≈ 19 nm, con una altura de ≈ 19.96 nm (distancia entre las puntas de las pirámides pentagonales), y un ancho de 29 nm (fijándonos en el plano del pentágono, es la distancia de un vértice del pentágono al punto medio de la arista opuesta).

Analizando la simetría del decaedro regular, resulta necesario calcular la absorción, o dispersión, a lo largo de tres direcciones principales de incidencia del campo EM. Las orientaciones principales del decaedro las hemos representado esquemáticamente en la fig. (4.13). Las configuraciones mostradas en a) y b) de la fig. (4.13) corresponden al campo eléctrico incidente perpendicular al eje de simetría C_5 , el cual es perpendicular a la base de las pirámides y pasa por el centro del pentágono, las hemos etiquetado como I y II, respectivamente. La configuración mostrada en c) corresponde al campo eléctrico paralelo al eje C_5 .

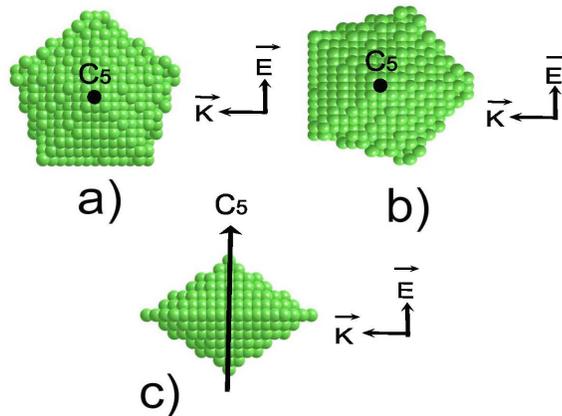


Figura 4.13: Representación del decaedro regular en sus tres orientaciones principales, en a) y b) el campo eléctrico es perpendicular y en c) paralelo al eje C_5 .

En la fig. (4.14) mostramos el espectro de extinción del decaedro regular para las tres orientaciones de la fig. (4.13). Las orientaciones perpendicular I y II tienen una respuesta óptica muy similar, su FWHM es ligeramente diferente, la primera tiene un FWHM de 87 nm y la segunda uno de 82 nm. En cuanto a la orientación perpendicular I logramos identificar dos resonancias ubicadas en 403 y 423 nm, mientras que en la II identificamos tres resonancias en $\lambda = 393, 409$ y 439 nm. Las diferencias entre los espectros de ambas orientaciones las asociamos a la presencia de otros plasmones de superficie con intensidades parecidas a los ya identificados y cercanos a ellos, además las diferencias son consecuencia de la asimetría de la base pentagonal.

En cuanto a la orientación paralela, es marcadamente diferente a las anteriores, muestra una absorción casi dos veces menor que las orientaciones perpendiculares y su FWHM es de 41 nm, además la banda de absorción contempla un intervalo de longitudes de onda entre 320 y 400 nm, las cuales son mucho menores a las correspondientes a las bandas de absorción de las orientaciones perpendiculares. El ancho de su espectro nos hace suponer la existencia de más de una RPS con intensidades similares y cercanas entre sí, lo que nos complica identificar la posición del máximo asociada a una RPS, sin embargo podemos decir que su posición se centra en $\lambda = 342$ nm.

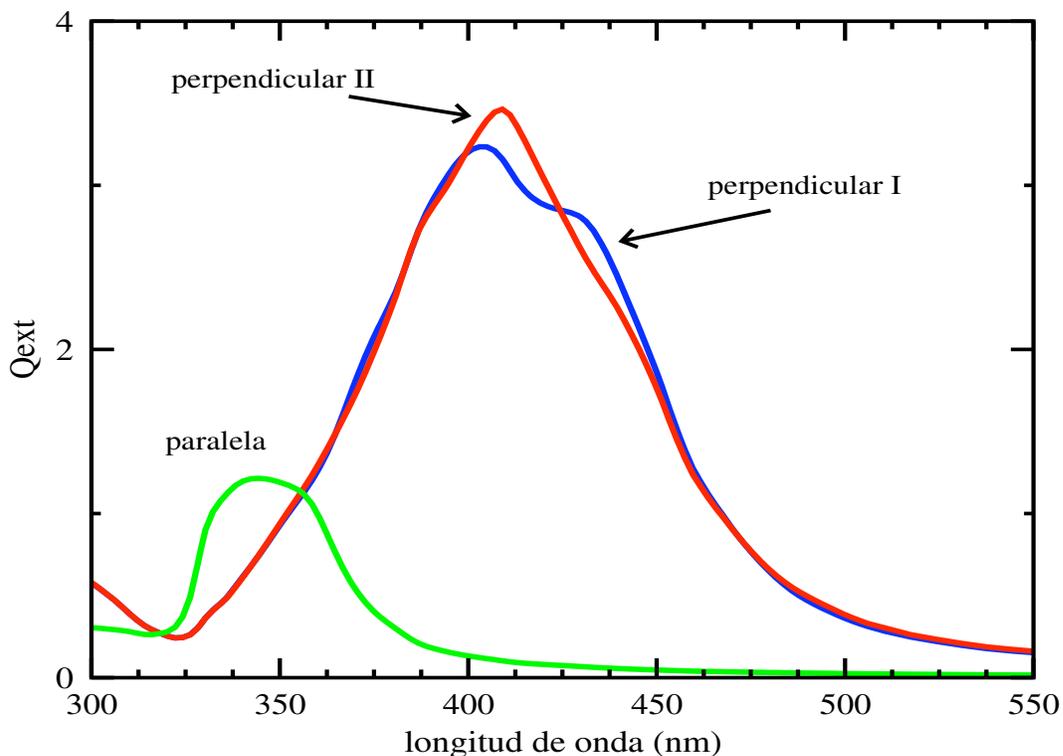


Figura 4.14: Extinción del decaedro regular en sus tres orientaciones principales.

La respuesta óptica de un decaedro regular orientado arbitrariamente, tal como puede suceder en un sistema coloidal, la hemos calculado en base al promedio de sus tres orientaciones principales:

$$Q_{\text{ext}} = \frac{\text{perpendicular I} + \text{perpendicular II} + \text{paralela}}{3}, \quad (4.2)$$

en la fig. (4.15) mostramos tal promedio.

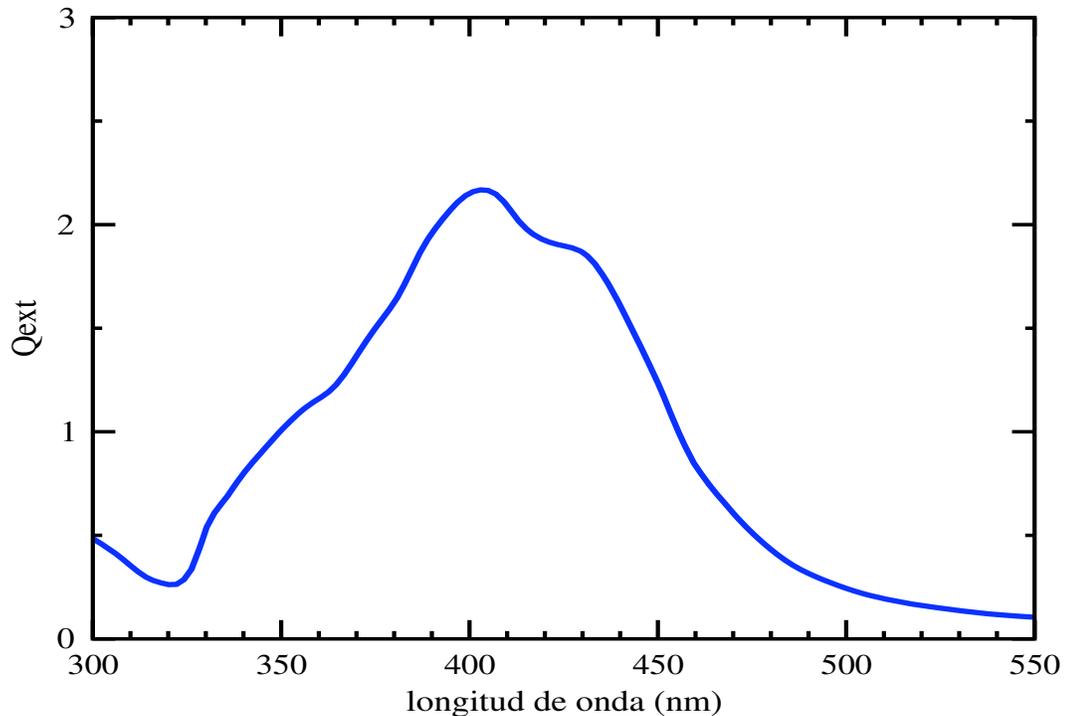


Figura 4.15: Extinción de un decaedro regular promediado en sus tres principales orientaciones.

Cuando el tamaño de la partícula se encuentra entre 1 y 5 nm, no se observan sistemas con forma decaedral regular, es más común encontrar sistemas de partículas en forma de decaedros truncados, y los más frecuentes son: el decaedro de Marks, el redondeado y el estrella [20].

A menudo se observa la partícula decaedral redondeada, que corresponde a un decaedro regular con vértices truncados. El truncamiento tiene un mínimo posible, la manera en la que se trunca el decaedro produce una reducción de contraste en los bordes. En la fig. (4.16) a) mostramos la imagen de una partícula decaedral regular de gran tamaño, en b) mostramos la micrografía de un decaedro redondeado. Para modelar el decaedro redondeado, nosotros consideramos truncamiento sólo de los vértices donde se intersectan las pirámides pentagonales que forman el decaedro,

mediante cortes simétricos con ayuda de planos paralelos al eje de simetría C_5 , tal y como se muestra en la fig. (4.17). Al igual que con los cubos, elegimos diferentes valores de truncamiento: $1/8, 1/6, 1/3$ y $1/2$ de la longitud del lado del decaedro con el fin de entender los efectos sobre los plasmones de superficie.

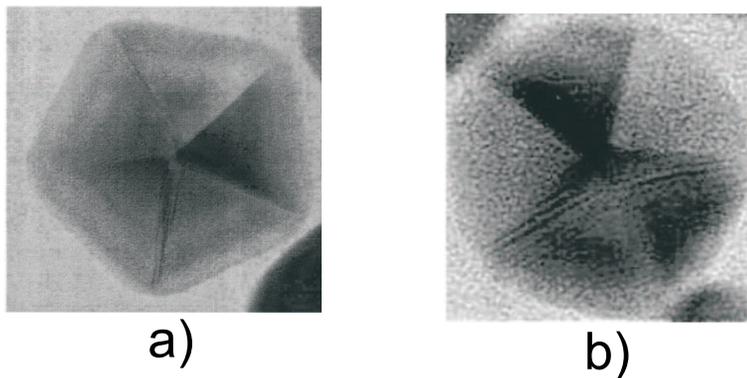


Figura 4.16: En a) Imagen de una partícula decaedra regular de gran tamaño. En b) imagen de una partícula decaedra redondeada en la orientación del eje C_5 . Micrografías tomadas del artículo [20].

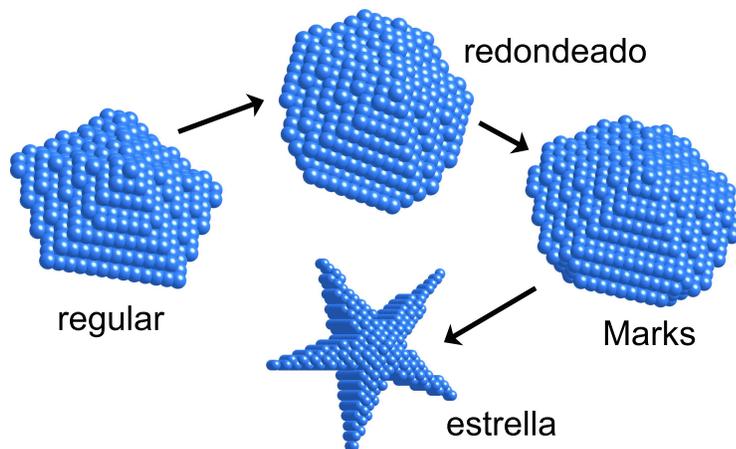


Figura 4.17: Arreglo de dipolos representando decaedros con diferentes truncamientos.

En la fig. (4.18) hemos graficado la respuesta óptica de los decaedros redondeados con diferentes truncamientos, la gráfica superior corresponde a la orientación perpendicular I y la inferior a la perpendicular II. Con fines de comparación agregamos el espectro del decaedro regular. Al igual que en el caso del cubo, vemos que los efectos de truncamiento generan diferencias importantes en la respuesta óptica. Los decaedros redondeados presentan una resonancia principal, consecuencia de la simetría de la partícula, la cual se va corriendo hacia longitudes de onda menores

conforme se aumenta el truncamiento, el espectro se vuelve más angosto respecto del decaedro regular conforme el truncamiento aumenta, éste comportamiento se observa para ambas orientaciones, perpendicular I y II. Notemos que son los mismos efectos que causó el truncamiento en el cubo.

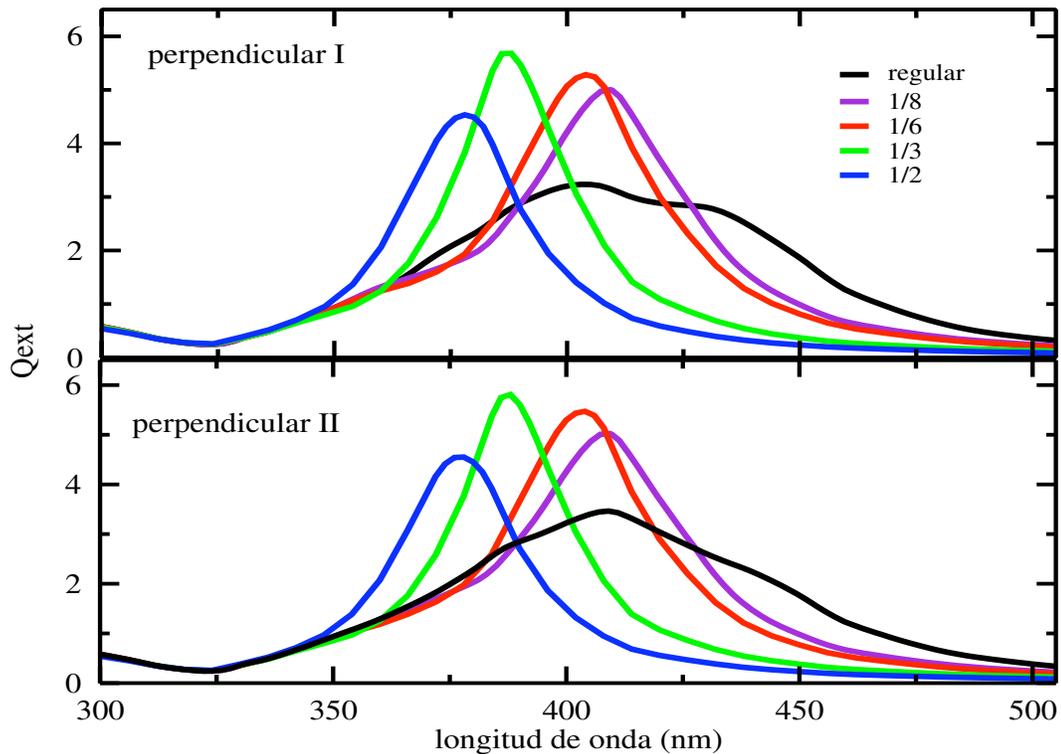


Figura 4.18: Eficiencia de extinción respecto de las orientaciones perpendicular I y II de decaedros redondeados con diferentes truncamientos.

La eficiencia de extinción asociada a la orientación paralela de los decaedros redondeados se muestra en la fig. (4.19), donde como consecuencia del truncamiento se observa un ligero aumento en la intensidad conforme el truncamiento crece. En cuanto al ancho del espectro, el FWHM prácticamente se mantiene en tamaño no importando el truncamiento.

El otro tipo de truncamiento que hicimos al decaedro regular, consiste en truncar los vértices de la base pentagonal ahora con un corte en “V”, tal y como se muestra en la fig. (4.17). Los decaedros generados con éste tipo de truncamiento se conocen como decaedros de Marks, y en particular cuando el truncamiento es igual a 1/2 de la longitud de lado del decaedro regular, se obtiene el decaedro tipo estrella, como el que se muestra en la fig. (4.17).

Nuevamente, presentamos la respuesta óptica asociada a las orientaciones

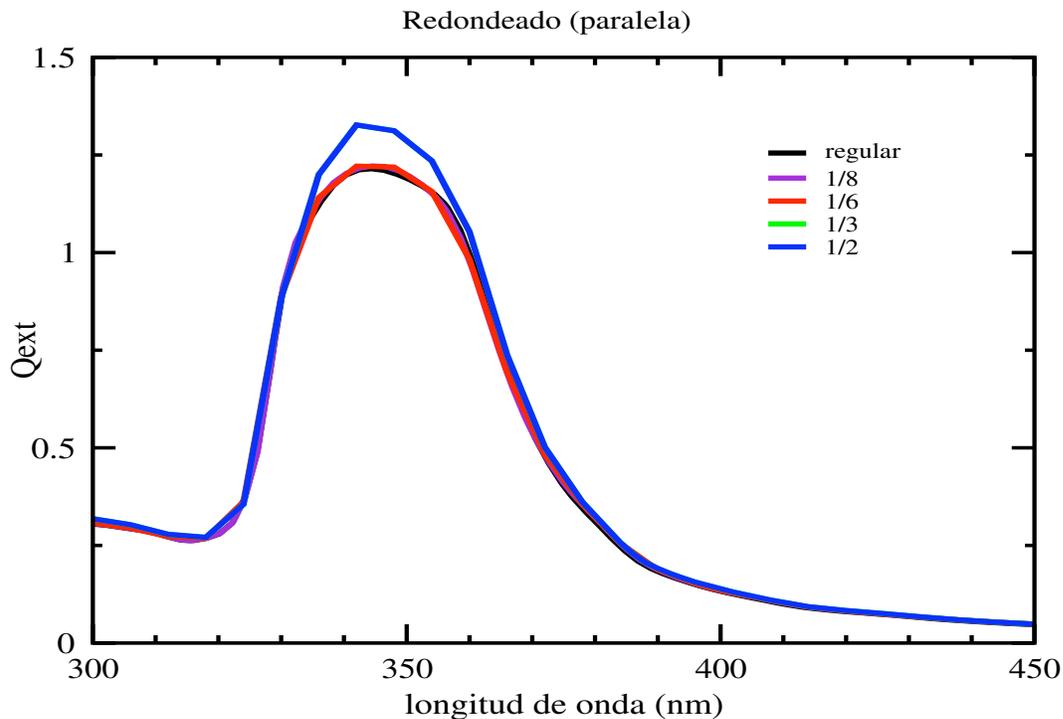


Figura 4.19: Eficiencia de extinción respecto de la orientación paralela de decaedros redondeados con diferente truncamiento.

perpendicular I y II, graficadas en la fig. (4.20). Observamos que existe una resonancia principal que se corre hacia el azul conforme el truncamiento va de $1/8$ a $1/3$, en el caso de truncamiento $1/2$, o decaedro estrella, tenemos que el espectro es completamente diferente a los obtenidos con los otros truncamientos, el espectro es muchísimo más ancho, con una rica estructura en cuanto a un gran número de plasmones con diferentes intensidades y con una banda de absorción en el rango de longitudes de onda desde los 330 nm y más allá de los 700 nm. Conforme vamos truncando el decaedro regular, la partícula se vuelve más simétrica, pero para mantener esta simetría existe un valor límite en el truncamiento, y si pasamos ese valor lo que logramos es una partícula nuevamente asimétrica, y esto es lo que ocurre con el valor extremo de truncamiento $1/2$. El ancho del espectro en el decaedro estrella (truncamiento $1/2$) lo atribuimos a un gran número de RPS en un amplio espectro de longitudes de onda, y al igual que como sucede con el decaedro, lo asociamos a la presencia de puntas o vértices más agudos en la geometría, lo que origina amplias posibilidades de acomodo de cargas sobre la superficie.

La respuesta de absorción en la orientación paralela de los decaedros de Marks se muestra en la fig. (4.21). No se aprecian cambios relevantes entre los decaedros de Marks truncados a $1/8$, $1/6$ y $1/3$, donde el valor del truncamiento no altera notablemente la morfología de la partícula, pero en el caso de truncamiento $1/2$ el

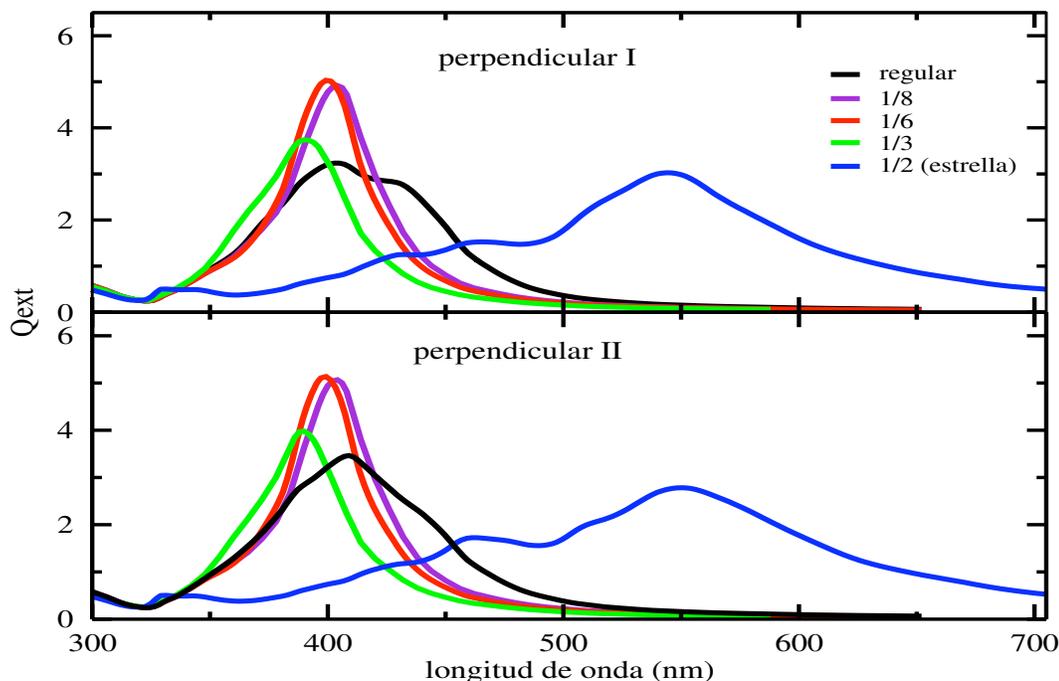


Figura 4.20: Extinción en la orientación perpendicular I y II de decaedros de Marks obtenidos con diferente truncamiento.

espectro es totalmente diferente, ya que con el truncamiento máximo tenemos una morfología con vértices muy agudos que la diferencia de las otras.

4.2.4. Experimento vs teoría: Icosaedro, decaedro y cuboctaedro.

En los inicios del trabajo de investigación se me dio la oportunidad de colaborar con el Dr. Geonel Gattorno, ex posdoc del Instituto de Física de la UNAM, para caracterizar un sistema coloidal de nanopartículas de plata. El Dr. Gattorno junto con colaboradores, reportaron un método novedoso para sintetizar NPs de plata con una pequeña distribución de tamaños [5], la síntesis es producida por reducción de 2-etilhexanoato de plata en dimetil sulfóxido (DMSO) a temperatura ambiente. El sistema coloidal era estabilizado empleando citrato de sodio logrando que las NPs de plata fueran estables por más de seis meses. La suspensión coloidal era de una concentración de 8×10^{11} partículas/ mL . Los detalles del método de síntesis empleado son reportados ampliamente en la referencia [5].

La distribución de tamaño del sistema a caracterizar mostrada en la fig. (4.22), fue obtenida de una micrografía ampliada digitalizada promediando los diámetros más grandes y más pequeños medidos para cada partícula. También las

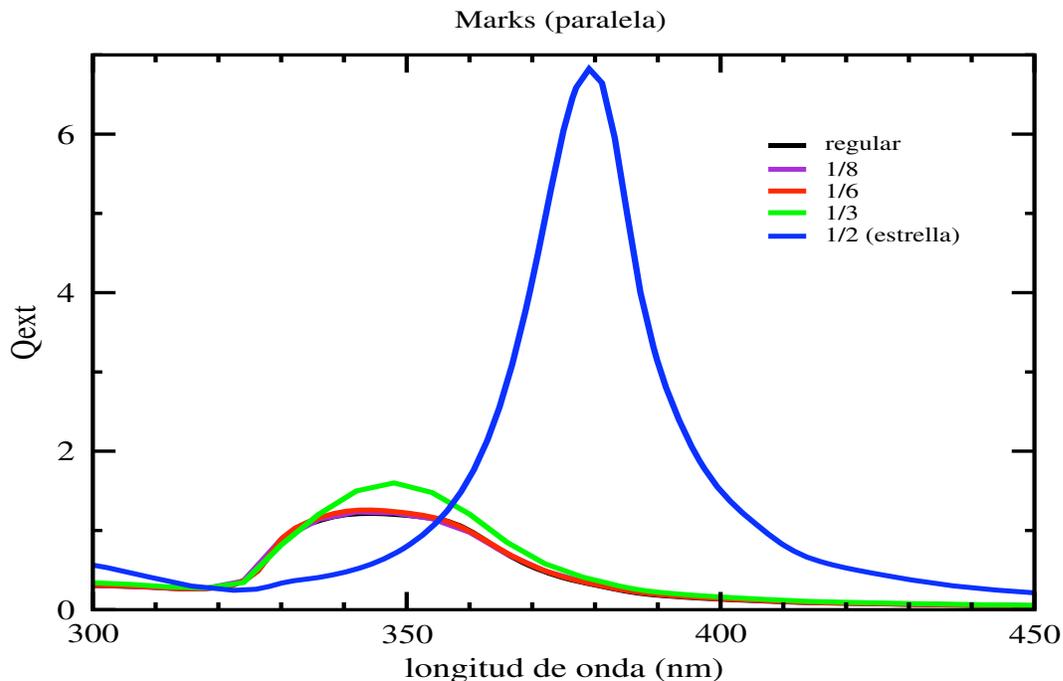


Figura 4.21: Extinción de decaedros de Marks cuando el campo es paralelo al eje C_5 .

distribuciones de diámetro de las dispersiones coloidales fueron colectadas usando un equipo de dispersión de luz dinámica (DLS, por sus siglas en inglés). A partir de las imágenes de HRTEM se estimó el tamaño con una estadística sobre 250 partículas, se encontró que la distribución de diámetros estaba centrada alrededor de 4.4 nm con una desviación estandar de 1.2 nm, tal como lo muestra la fig. (4.22). Los datos obtenidos de DLS arrojaron como resultado que la distribución estaba centrada alrededor de 5.3 nm y con una desviación estandar de 2.2 nm. La similaridad de las mediciones es un buen indicativo de que la suspensión coloidal consiste principalmente de NPs bien dispersadas en un sistema diluido.

La imagen HRTEM mostrada en el lado izquierdo de la fig. (4.23) indica que la NP presenta una forma casi esférica. Haciendo un acercamiento se obtiene una imagen como la mostrada en el lado derecho de la figura (4.23), indicando un número considerable de defectos, además algunas partículas parecen tener forma icosaedral o cuboctaedral. Sin embargo, la forma de la partícula podía haber sido alterada con la simple observación al usar HRTEM para caracterizar la muestra. Para obtener la micrografía se depositó una gota de la muestra sobre una rejilla de cobre cubierta con carbon/colodión, pero no se tuvo cuidado de evitar agregación. Por lo tanto, en éste caso, no es posible encontrar una relación exacta entre las imágenes obtenidas por HRTEM y la caracterización in situ.

Nuestra sugerencia para caracterizar el sistema fue emplear técnicas ópticas, de

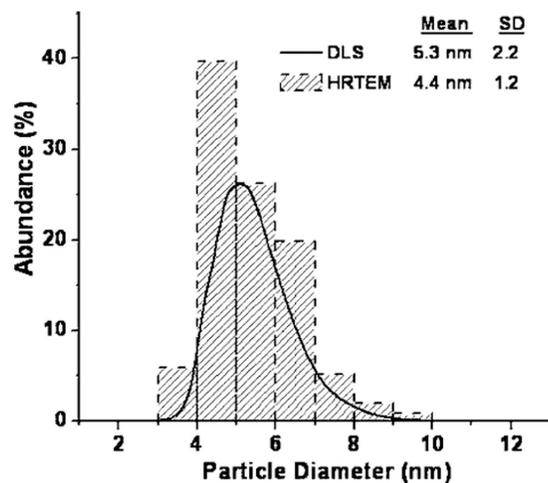


Figura 4.22: Comparación de la distribución de tamaño de la suspensión coloidal de plata caracterizada con HRTEM y DLS.

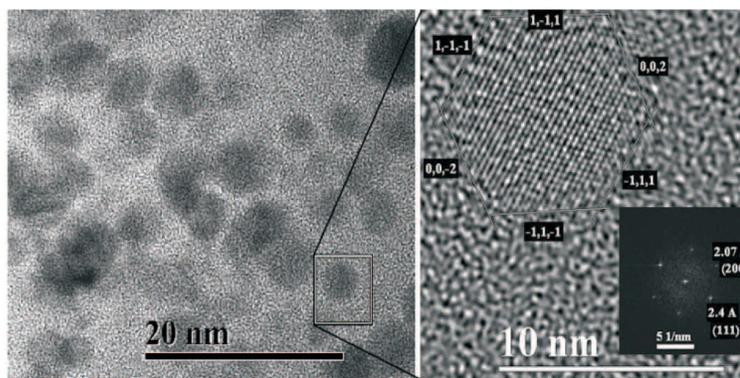


Figura 4.23: Micrografías obtenidas por la técnica HRTEM de NPs de plata en suspensión coloidal. La imagen de la partícula de la derecha muestra una NP cuboctaedral obtenida a partir de un acercamiento a la imagen del recuadro de la izquierda.

CAPÍTULO 4. RESPUESTA ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE METALES NOBLES

4.2. NANOPARTÍCULAS DE PLATA

tal manera que se midió la absorbancia del sistema y encontramos una banda con un máximo en $\lambda = 420$ nm y un FWHM=90 nm. En la fig. (4.24) mostramos la absorbancia experimental y el espectro calculado para una esfera de diámetro 4.4 nm inmersa en DMSO con un índice de refracción de 1.4. La curva de la esfera la calculamos usando la teoría de Mie ya considerando los efectos de tamaño finito. En el límite diluido, la interacción entre partículas es despreciable, así que es posible modelar la absorbancia como la respuesta óptica de una partícula por la concentración de partículas. Para el sistema de partículas esféricas encontramos la RPS en $\lambda = 390$ nm con un FWHM= 55 nm, tales resultados fueron obtenidos ya considerando los diferentes tamaños que la muestra presentaba, es decir, calculamos el promedio pesado de la absorbancia para esferas de tamaños dada por la distribución de la fig. (4.22). Nosotros no encontramos ninguna diferencia entre la absorbancia calculada usando el diámetro promedio y la absorbancia calculada usando el promedio pesado sobre los diferentes tamaños, de tal manera que en éste trabajo usamos el diámetro promedio para todos los cálculos posteriores que realizamos.

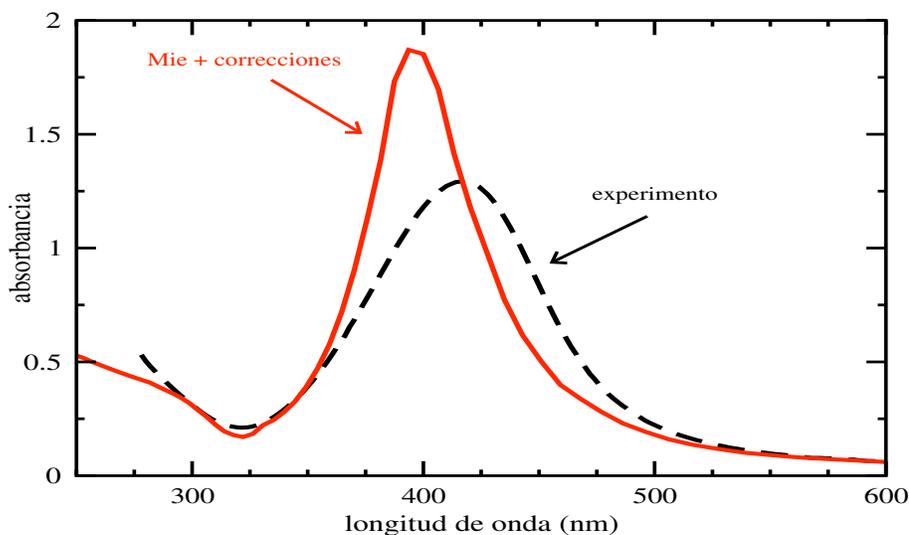


Figura 4.24: Absorbancia de la suspensión coloidal de plata: Mie vs datos experimentales.

Las diferencias entre Mie y el experimento, tanto en la posición del plasmón, como en el tamaño del FWHM habían sido explicadas por el Dr. Gattorno y colaboradores en base a interacciones moleculares entre el medio ambiente (DMSO) y la superficie de las partículas. En cuanto a la diferencia en el FWHM lo atribuían a imperfecciones en la red, las cuales podían aumentar los efectos de dispersión de superficie. Sin embargo, las mismas diferencias habían sido reportadas para otros sistemas de partículas coloidales de plata que habían sido estabilizadas con diferentes agentes y con diferentes tamaños. La Dra. Noguez propuso que las diferencias entre Mie y el experimento eran debidas principalmente a la forma de

la NP, es decir, se propuso que las NPs no eran precisamente esferas.

Las micrografías obtenidas sugerían que las NPs de plata eran icosaedros o cuboctaedros, para modelar su respuesta óptica y compararla con el experimento era necesario recurrir a DDA y su implementación numérica DDSCAT, sin embargo, ninguna de las dos geometrías vienen incluidas en la lista de generación de arreglos de dipolos en DDSCAT. De tal manera que nos dimos a la tarea de escribir el programa que genera el arreglo de dipolos para un icosaedro y un cuboctaedro. Junto con el Dr. Guillermo Ortíz, quien en ese entonces era posdoc del Instituto de Física de la UNAM, nos dimos a la tarea de generar el arreglo de dipolos para la forma icosaedral. Una vez aprendidas las bases para generar dicho arreglo, me dediqué a generar el arreglo para el cuboctaedro. Fue en este tiempo cuando también generé el programa para el decaedro regular, ya que teníamos conocimiento de que partículas de plata en estos intervalos de tamaño eran comúnmente sintetizadas con forma decaedral [18].

La absorbancia para una partícula icosaedral, cuboctaedral y decaedral la calculamos usando la siguiente expresión [34]:

$$\text{absorbancia} = \log(e^{-\phi C_{\text{abs}} D}) \quad (4.3)$$

donde D es la longitud de la muestra coloidal y ϕ es la concentración de partículas. Nosotros utilizamos el valor experimental $D = 1$ cm y la concentración de partículas medida experimentalmente dada anteriormente. Encontramos que la absorbancia calculada teóricamente y la medida experimentalmente diferían por un factor de 4 en el intervalo de longitudes de onda de 300 a 350 nm, precisamente donde predominan las transiciones interbanda, es decir, donde predominan las propiedades del material. Al comparar los espectros de un icosaedro, cuboctaedro y decaedro con el experimento, vimos que no existía probabilidad de que en el sistema existieran partículas con geometría decaedral ya que su espectro era completamente diferente al experimental. Pero encontramos excelentes similitudes entre el experimento y los espectros del icosaedro y cuboctaedro.

En la fig. (4.25) mostramos la absorbancia experimental y la calculada para el icosaedro y cuboctaedro de 4.4 nm de diámetro. Existe un muy buen acuerdo entre los espectros para 4.4 nm de diámetro, lo cual corresponde a los valores experimentales obtenidos por las imágenes de HRTEM. Observamos que el plasmón experimental se encuentra en medio del plasmón del icosaedro y del cuboctaedro. El plasmón del icosaedro se encuentra en 415 nm, el del cuboctaedro en 425 nm y el experimental en 420, tales diferencias en la posición las asociamos a pequeñas modificaciones en la distribución de carga sobre la superficie de la partícula debida a ligaduras. Aunque la diferencia en la posición de los plasmones, también sugiere que la suspensión coloidal sea una combinación de partículas con forma icosaedral

y cuboetaedral.

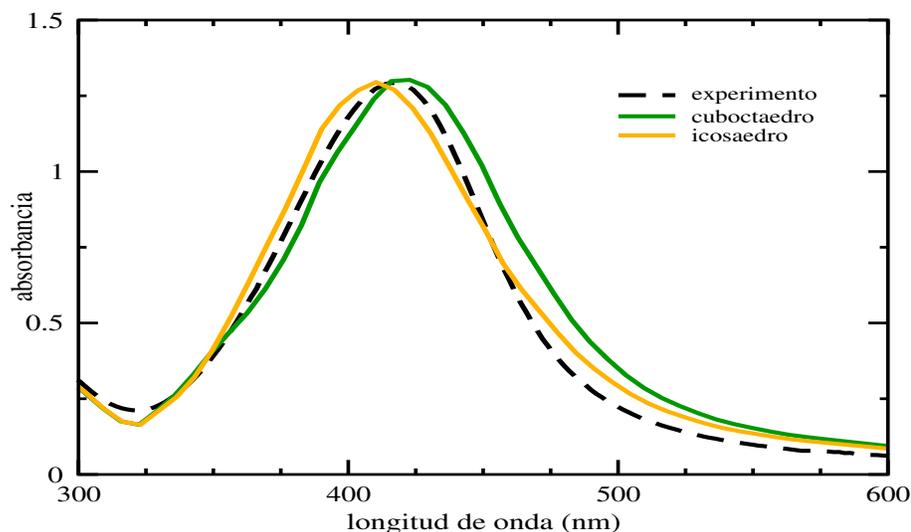


Figura 4.25: Comparación entre la absorbanza medida experimentalmente y la calculada teóricamente para NPs de plata cuboetaedrales e icosaedrales de 4.4 nm de diámetro.

En esta sección hemos visto que aún con imágenes de alta resolución no es posible identificar la morfología de las NPs que constituyen el sistema. Por otro lado, hemos mostrado que los espectros ópticos de NPs no esféricas simulados con DDA, nos ayudan en la caracterización de sistemas diluidos. Por eso proponemos a la espectroscopía óptica como una herramienta útil y complementaria a la microscopía para la caracterización de NPs.

4.2.5. El tetraedro

Hemos visto que partículas como el decaedro estrella, formadas por vértices muy agudos, presentan un espectro muy ancho y con bastantes resonancias; con el propósito de entender mejor lo que está sucediendo con la respuesta óptica de éste tipo de morfologías decidimos estudiar el tetraedro.

El tetraedro regular es un poliedro con 4 caras en forma de triángulos equiláteros iguales unidas por 4 vértices en cada uno de los cuales concurren tres caras. Todos los elementos de simetría del tetraedro están contenidos en el grupo \mathcal{T}_d según la notación de Schönflies.

El volumen de un tetraedro regular con longitud l de la arista es:

$$V = \frac{1}{12}\sqrt{2}l^3$$

por lo que el tetraedro de interés mide ≈ 32.9 nm de lado, como resultado de la equivalencia con el volumen de la esfera de radio de 10 nm.

Nosotros simulamos un tetraedro de plata empleando un arreglo de 155,126 dipolos. Su absorción de radiación EM en una sola orientación⁵ la mostramos en la fig. (4.26). La banda de absorción generada por el blanco se encuentra en un rango espectral de 320 a poco más de 600 nm, con un FWHM de 182 nm. El ancho del espectro se debe a una mayor posibilidad de formas de distribución de carga sobre la superficie, nosotros suponemos, en particular, que la presencia de los vértices con ángulos muy cerrados complica la distribución de carga en las puntas, ocasionando un mayor número de RPS. En éste caso se identificaron 6 resonancias, con la de mayor intensidad correspondiente a una longitud de onda de 490 nm.

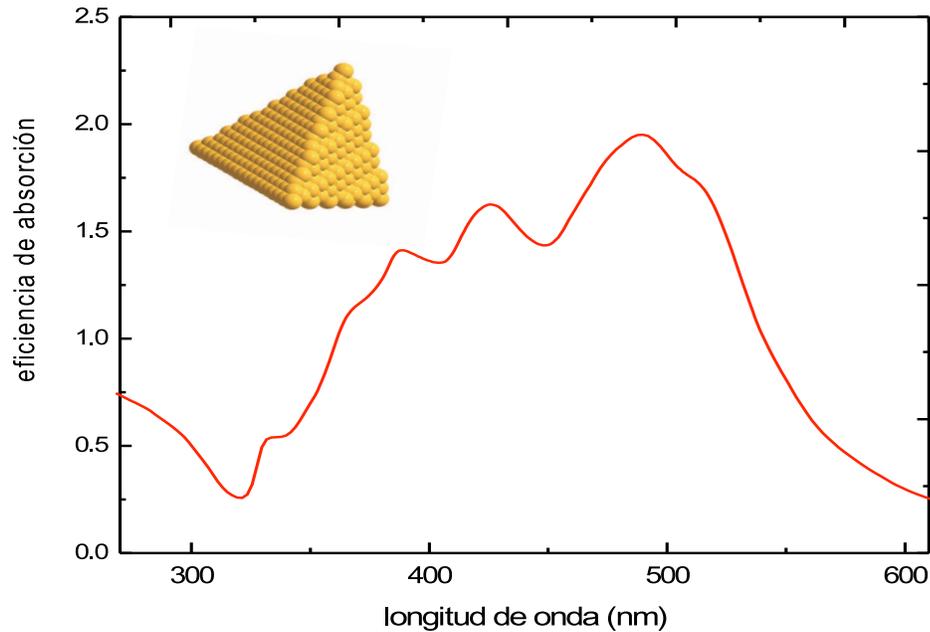


Figura 4.26: Absorción EM por un blanco de forma tetraedral.

En la fig. (4.27) mostramos la eficiencia de absorción de un tetraedro, un decaedro estrella (sólo orientación perpendicular I) y un cubo; el primero tiene 4 vértices, el segundo 7 y el tercero 8. El espectro más ancho no corresponde a la geometría de mayor número de vértices, lo que nos hace concluir que no es el número de vértices un factor determinante en cuanto al número de resonancias, pero sí podemos decir,

⁵La luz que incide sobre el tetraedro es paralela a uno de sus ejes C_3 .

por lo menos cualitativamente, que los vértices más agudos son los del decaedro estrella, seguidos por los del tetraedro y luego por los del cubo, nosotros observamos que éste mismo orden corresponde al lugar que ocupan los anchos de los espectros, es decir, el espectro del decaedro estrella es más ancho, seguido por el del tetraedro, y luego por el del cubo. Por lo que podemos decir que geometrías con vértices muy agudos generan espectros más anchos y corridos hacia longitudes de onda mayores.

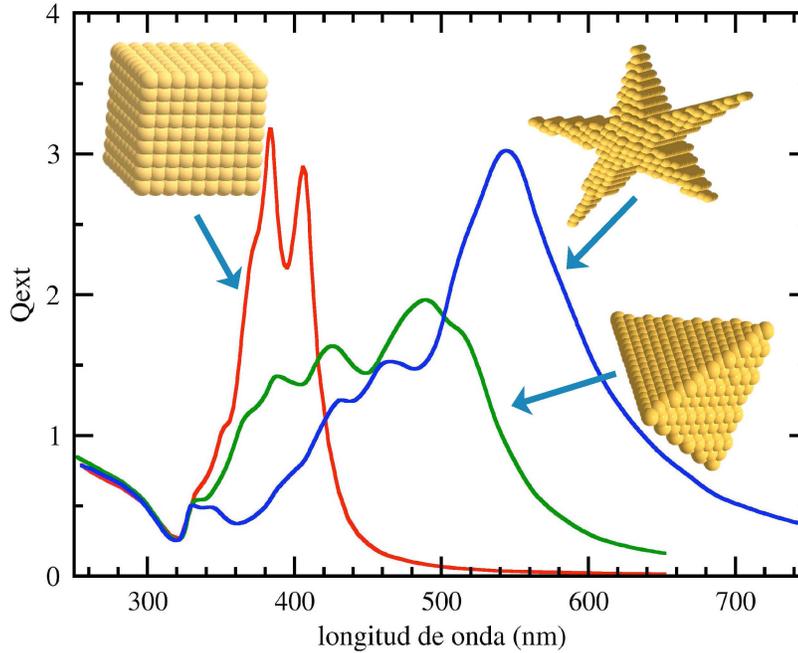


Figura 4.27: Espectros de absorción de partículas con vértices agudos: el cubo, el tetraedro y el decaedro estrella.

El interés en las NPs con vértices muy agudos se debe a que los vértices aumentan enormemente el campo local [40] y por ello son buenas candidatas a emplearse como sensores biológicos o químicos [12].

4.2.6. Resonancia de plasmones de superficie en el límite no disipativo

Hemos visto que en muchos de los casos estudiados resultó complicado determinar el número y posición de las RPS para cada morfología. La posición de las RPS no es inmediata, requiere considerarse el límite no disipativo, dicho límite nosotros lo obtuvimos al considerar γ_{bulto} y $\gamma(a) = v_F/a$ tender a 0 en la ecuación (2.68).

En la fig. (4.28) mostramos las RPS del cubo con y sin considerar efectos no disipativos. Es claro que el considerar el límite no disipativo nos permite determinar

con mayor certeza la posición de las RPS.

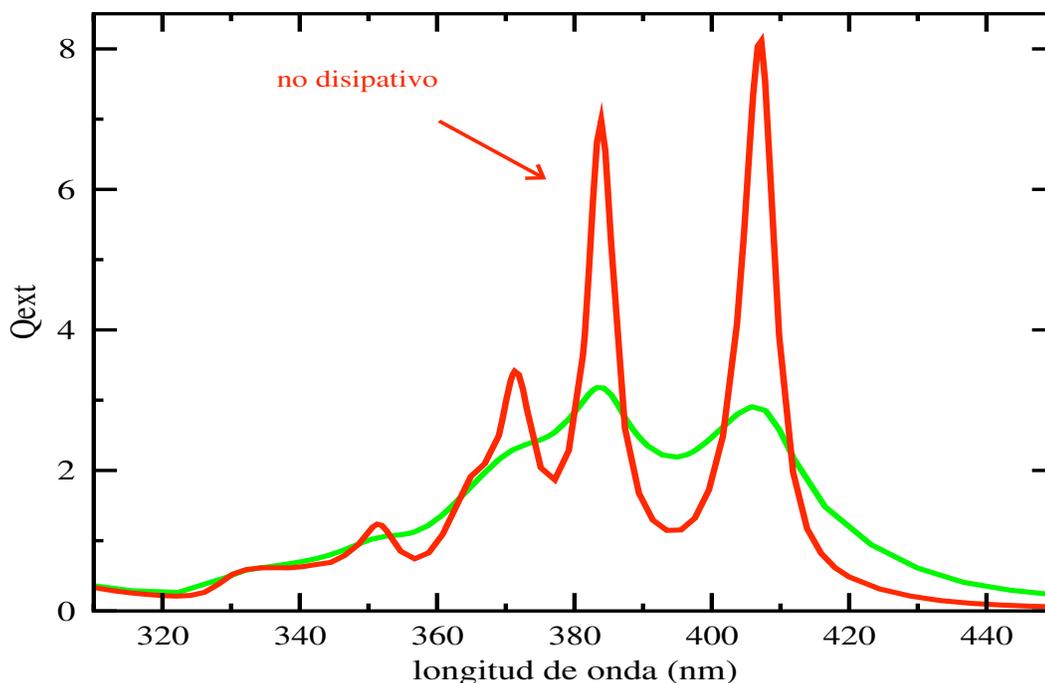


Figura 4.28: Espectros de extinción de un nanocubo de plata con volumen equivalente al de una esfera de radio 10 nm en el vacío. EL espectro se ha calculado con y sin considerar el límite no disipativo.

A partir de considerar el límite no disipativo pudimos determinar la posición de las RPS de todas las morfologías antes estudiadas. En la tabla 4.1 mostramos las posiciones de las RPS del cubo sin y con truncamiento. La posición de la resonancia principal la hemos señalado en negritas, con lo cual verificamos de manera cuantitativa el corrimiento hacia el azul que ésta sufre como consecuencia del truncamiento. Por ejemplo, la resonancia principal sufre un corrimiento de aproximadamente 38 nm hacia el azul, al pasar del cubo perfecto al cuboctaedro (con truncamiento máximo de 1/2). De la misma tabla podemos observar que las resonancias a longitudes de onda menores son menos sensibles al truncamiento.

En la fig. (4.29) mostramos las componentes perpendicular y paralela del decaedro regular, en a) considerando efectos disipativos, en b) considerando el límite no disipativo. Debido a los efectos disipativos sólo habíamos identificado dos resonancias para cada componente perpendicular y una resonancia para la orientación paralela, tal como se observa en la fig. (4.29) a), sin embargo, en el límite no disipativo las diferencias antes observadas de manera cualitativa entre las componentes perpendiculares se hacen claramente evidentes, tal como se aprecia en la fig. (4.29) b). Bajo el límite no disipativo pudimos identificar nueve resonancias

<i>morfología</i>	<i>Núm. RPS</i>			$\lambda(\text{nm})$			
cubo	6	332	351	365	371	384	407
cubo truncado 1/8	4	336	350	366	387		
cubo truncado 1/6	4	335	349	365	383		
cubo truncado 1/4	3	335	357	378			
cubo truncado 1/3	3	335	358	374			
cubo truncado 1/2	3	336	355	369			

Tabla 4.1: Posición de las RPS del cubo en función del truncamiento.

en la componente perpendicular I, ocho resonancias en la perpendicular II y dos resonancias en la paralela, éste gran número de resonancias no las pudimos apreciar antes debido a los efectos disipativos y de dispersión provocados por la superficie de la nanopartícula.

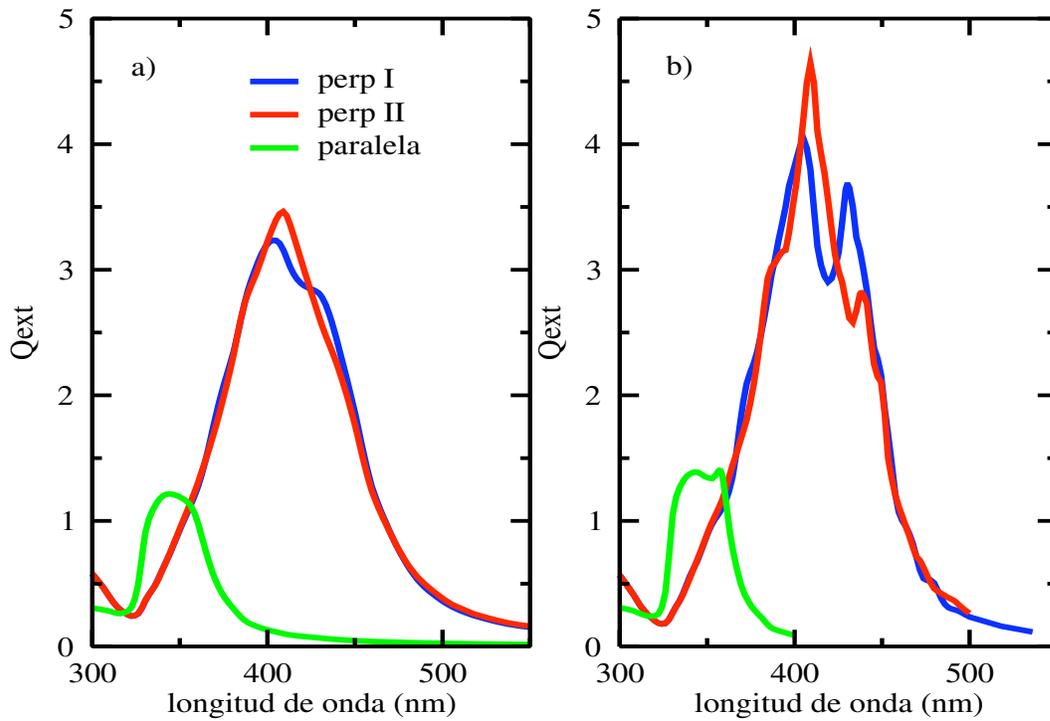


Figura 4.29: Espectros de extinción de un decaedro regular de plata con volumen equivalente al de una esfera de radio 10 nm. En a) sin el límite no disipativo, en b) con el límite no disipativo.

La posición de las RPS inherente a cada componente del decaedro regular de plata están en la tabla (4.2).

CAPÍTULO 4. RESPUESTA ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE METALES NOBLES

4.2. NANOPARTÍCULAS DE PLATA

<i>decaedro</i>	<i>No. RPS</i>			$\lambda(\text{nm})$						
D perp. I	9	352	372	405	430	437	447	464	478	492
D perp. II	8	391	409	415	427	438	449		472	492
D paralela	2	343	357							
R perp. I	3		361	371	409					
R perp. II	4	349	367	380	409					
R paralela	2	345	357							
M perp. I	2	352	400							
M perp. II	3	350	400	426						
M paralela	2	343	353							

Tabla 4.2: Posición de las RPS del decaedro regular (D),redondeado de 1/8 (R) y de Marks de 1/6 (M) del truncamiento del decaedro regular, todos ellos de plata.

En la fig. (4.30) mostramos las componentes perpendiculares I y II y la paralela para el decaedro redondeado con truncamiento 1/8 en a) sin y en b) con el límite no disipativo. En la componente perpendicular I fue posible identificar tres resonancias (línea azul), en la componente perpendicular II identificamos cuatro (línea roja) resonancias y dos resonancias para la componente paralela (línea verde), nuevamente tenemos que en el límite no disipativo es posible determinar con mayor certeza la posición de las RPS e incluso se “descubren” otras resonancias. Las posiciones de las resonancias las damos en la tabla (4.2).

En la fig. (4.31) mostramos las componentes perpendiculares I y II y la paralela para el decaedro de Marks con truncamiento 1/6 en a) sin y en b) con el límite no disipativo. En la componente perpendicular I fue posible identificar dos resonancias (línea azul), en la componente perpendicular II identificamos tres (línea roja) resonancias y dos resonancias para la componente paralela (línea verde). Las posiciones de las resonancias las mostramos en la tabla (4.2).

Para las tres representaciones del decaedro: regular, redondeado y Marks, el número de resonancias en la orientación paralela es el mismo, lo cual esperabamos, ya que, al trincar el decaedro regular para obtener el redondeado y el de Marks, no modificamos las puntas de las pirámides pentagonales.

4.2.7. Efectos del medio

El medio en el cual se encuentra embebida la partícula también influye en la respuesta óptica de la misma, en la fig. (4.32) mostramos la eficiencia de extinción de una esfera de plata embebida en diferente medios, con índices de refracción $N_{\text{med}} = 1, 1.4, 1.7$ y 2 . El aumento en el índice de refracción del material huesped

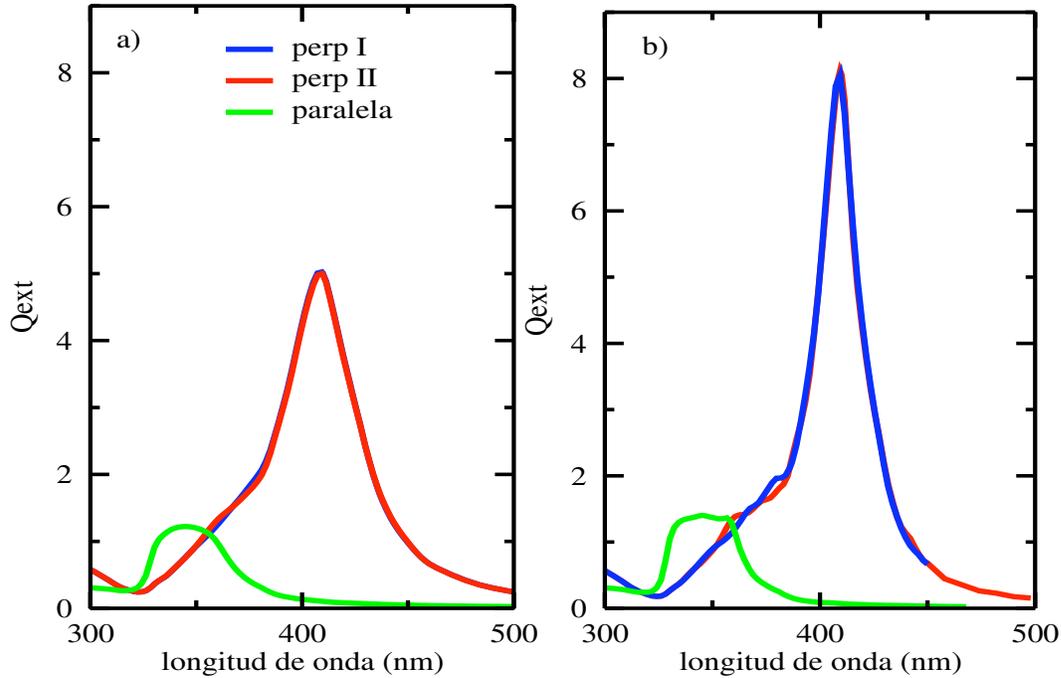


Figura 4.30: Espectros de extinción del decaedro redondeado de plata con truncamiento de $1/8$ de su longitud, con volumen equivalente al de una esfera de radio 10 nm. En a) efectos disipativos y b) en el límite no disipativo.

provoca que el plasmón se corra hacia longitudes de onda mayores, $\lambda_1 = 356$, $\lambda_{1.4} = 393$, $\lambda_{1.7} = 434$, $\lambda_2 = 481$, el subíndice indica el índice de refracción del material y λ la posición de la resonancia dipolar. La intensidad también se ve afectada conforme aumenta el valor de N_{med} , por ejemplo, para $N_{\text{med}} = 1$ la intensidad es cercana a 5, mientras que para $N_{\text{med}} = 2$ la intensidad es poco mayor de 16, lo que nos indica que el aumento en la intensidad no es lineal con el valor de N_{med} . Por último, conforme el valor de N_{med} crece, el espectro se vuelve más ancho ya que para los casos mostrados, el FWHM corresponde a 15, 20, 33, 40 nm, respectivamente. Los cambios que provoca el medio en la respuesta óptica de la NP, se deben principalmente a que el medio también es capaz de absorber y dispersar el campo EM, lo que vemos es un reflejo de la interacción de la luz con el sistema NP-ambiente.

En la figura (4.33), mostramos el espectro de un cubo en medios con diferente índice de refracción, $N_{\text{med}} = 1$ y 1.47, además de todas las observaciones anteriores en cuanto a intensidad, posición y ancho del espectro, podemos apreciar un efecto más, la distancia de separación entre las resonancias aumenta, lo que permite ver mayor cantidad de resonancias, es decir, en el caso del vacío encontramos 6 resonancias, pero cerca de la resonancia marcada con el número 3 el espectro es muy ancho, lo que indica que al menos son dos resonancias juntas con intensidades similares, al aumentar el índice del medio, las resonancias se separan y ello hace

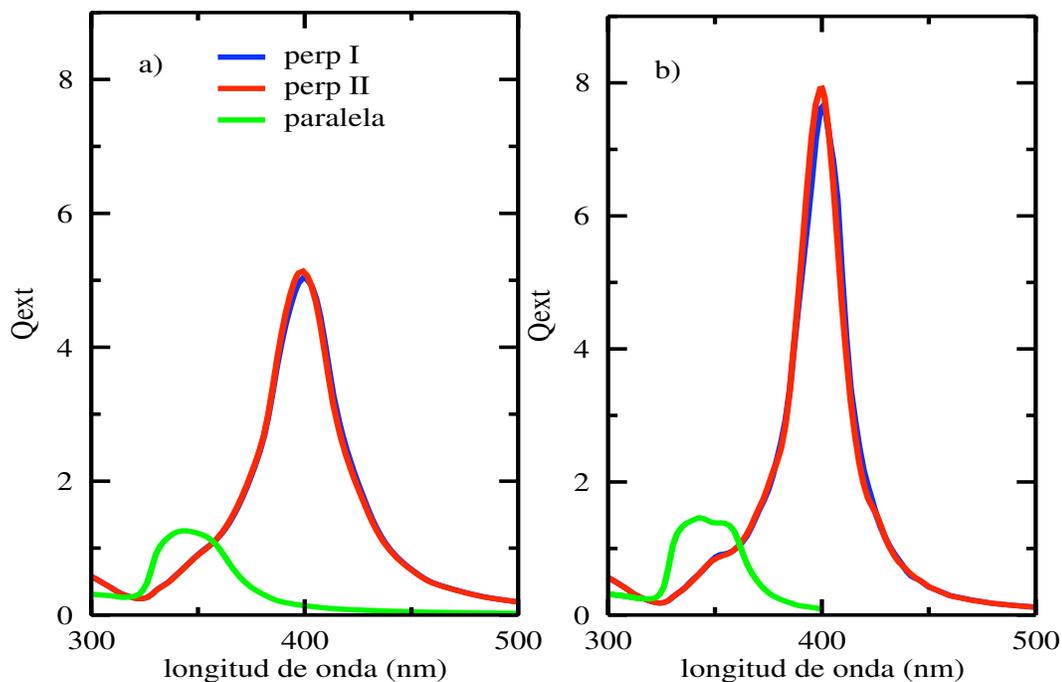


Figura 4.31: Espectros de extinción del decaedro de Marks de plata con truncamiento de $1/6$ de su longitud, con volumen equivalente al de una esfera de radio 10 nm. En a) efectos disipativos y b) en el límite no disipativo.

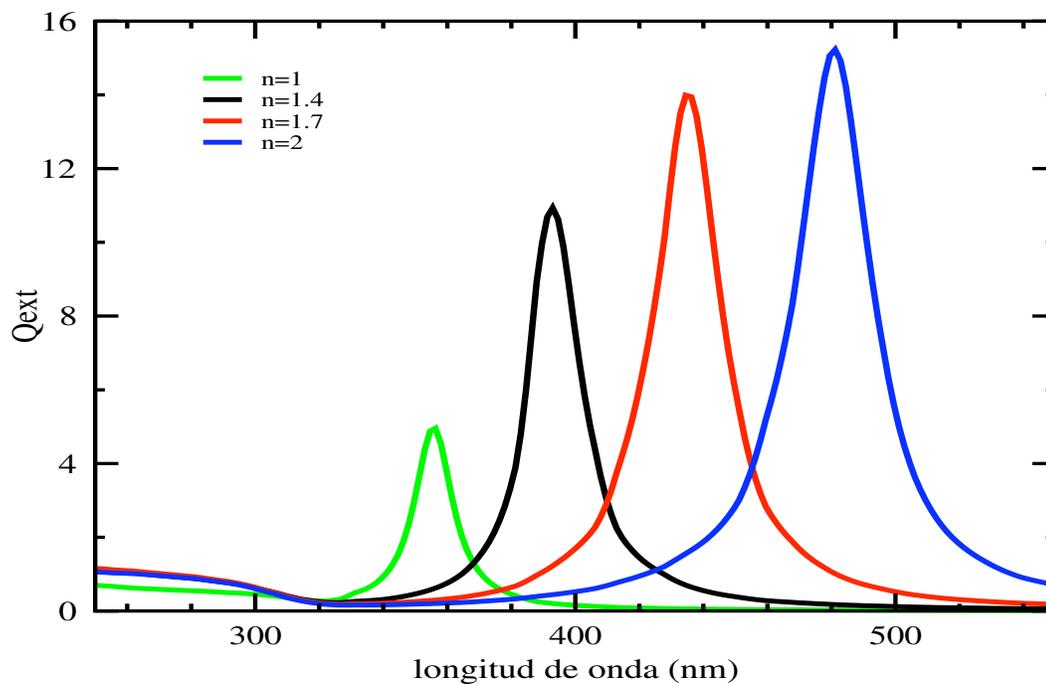


Figura 4.32: Eficiencia de extinción de una esfera en medios con diferente índice de refracción

que se identifique al menos una resonancia más en el espectro de la partícula.

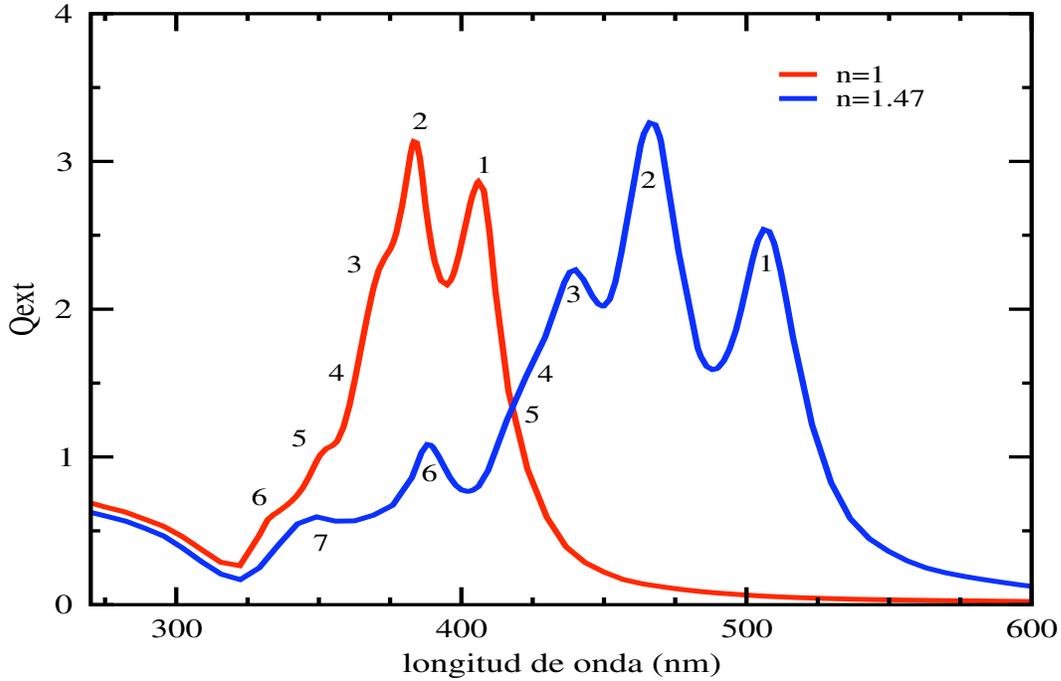


Figura 4.33: Eficiencia de extinción de un cubo en medios con diferente índice de refracción

En el artículo [72] hicimos un estudio más detallado de los efectos del medio ambiente sobre las RPS de las diferentes morfologías, ello nos permitió concluir que el ensanchamiento y corrimiento observado en los espectros cuando el índice de refracción crece se debe a que las RPS que se encuentran a longitudes de onda mayores, sufren un mayor corrimiento hacia el rojo. Pero queda claro que el número de RPS es el mismo cuando aumenta el índice de refracción, aunque ahora se puedan visualizar mejor.

En la fig. (4.34) mostramos las eficiencias de extinción de diferentes NPs de plata en un medio con $N_{med} = 1.47$, para remarcar las diferencias ya discutidas entre la respuesta óptica de NPs no esféricas tales como: cubos, cubos truncados, cuboctaedros y octaedros y las que tienen simetría casi esférica como el icosaedro [73]. De lo observado en la fig. (4.34) vemos como comportamiento general que, a mayor grado de simetría de la partícula, el espectro presenta menos resonancias y es menos ancho. Nuevamente, corroboramos que la presencia de vértices agudos contribuye a ensanchar el espectro y correrlo también hacia longitudes de onda mayores.

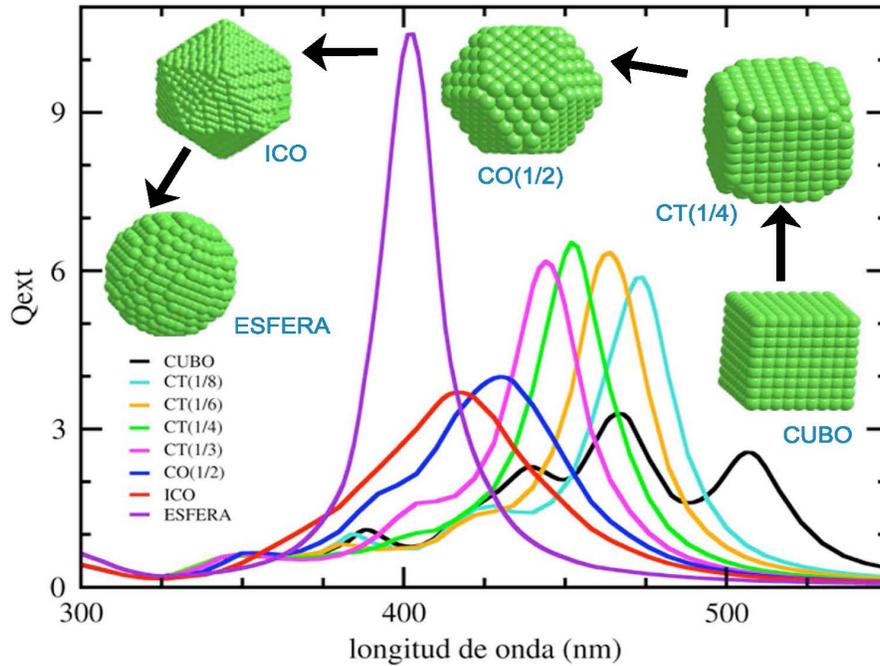


Figura 4.34: Espectro de extinción de NPs de plata con diferentes morfologías.

4.3. Efectos del material: Au y Cu vs Ag

Como vimos a lo largo de la sección 4.2, durante el estudio de la respuesta óptica de las NPs de plata, resultó relativamente fácil identificar las RPS asociadas a cada morfología. Ello fue posible gracias a las propiedades del material, es decir, al comportamiento de la función dieléctrica $\epsilon(\omega)$. En el caso de NPs de oro y cobre, los efectos interbanda de los electrones contribuyen considerablemente en la $\epsilon(\omega)$ (en el apéndice A mostramos el comportamiento de la $\epsilon(\omega)$ de la plata, oro y cobre), y como consecuencia resulta complicado identificar las RPS de cada morfología, tal como lo mostramos en la presente sección.

Una vez entendidos los efectos de tamaño, medio ambiente y morfología de la NP sobre el número y posición de las RPS, procedimos a estudiar la respuesta óptica de una NP metálica con forma inicial dada, y sin importar el proceso intermedio, suponemos que evoluciona a una forma final diferente. La NP se encuentra en un medio con índice de refracción 1.47, tal valor se puede asociar a una matrix de silicio o bien a una suspensión coloidal de dimetil sulfoxido. Presentamos el estudio de cinco casos, para los cuales calculamos la respuesta óptica de la forma inicial y final para luego compararlas. Por simplicidad, nos referiremos a la NP de forma inicial como la semilla.

4.3.1. Nanopartículas anisotrópicas

Las partículas decaedrales son ópticamente anisotrópicas al igual que los prolatos y oblatos, su respuesta óptica depende de la dirección del haz incidente. Éste tipo de anisotropía ha llamado la atención de experimentales y teóricos que se dedican a caracterizar y sintetizar NPs, porque la posición de las RPS puede ser manipulada al modificar la razón entre los ejes de la misma. Por ello, una gran variedad de métodos de síntesis han sido desarrollados para fabricar partículas elongadas, tales como elipsoides, nanoalambres y nanovarillas [69, 27, 74, 75, 76, 77]. Cuando las NPs elongadas se encuentran dispersadas y orientadas aleatoriamente en una matriz, ya sea sólida o líquida, el espectro de absorción contiene todas las RPS que identifican a la morfología. Sin embargo, si los ejes de las NPs se encuentran orientados en la misma dirección, es posible distinguir entre las diferentes resonancias usando luz polarizada [6]. Esta orientación de las NPs representa una anisotropía macroscópica del sistema, la cual puede estar relacionada con fenómenos de birrefringencia óptica [78] y en algunas circunstancias con sistemas no centro simétricos, dando lugar a propiedades ópticas no lineales [29].

Los métodos para sintetizar NPs elongadas consisten, básicamente, de la modificación controlada de una NP con forma inicial en una forma final diferente. Por ejemplo, usando un método foto inducido es posible convertir nanoesferas en prismas triangulares, las cuales tienen la ventaja de dispersar en longitudes de onda más grandes (hacia el rojo) y ello las convierte en buenas candidatas para aplicarlas en dispositivos etiquetadores para diagnóstico [79]. Éste tipo de NPs pueden ser bien empleadas como sensores biológicos requeridos para detectar biomarcadores de enfermedades, para monitorear agentes biológicos y químicos [11] o en el tratamiento de células cancerosas [13].

Estudiamos NPs de plata, oro y cobre. En el primer caso de interés suponemos que una semilla esférica es elongada a lo largo de su eje mayor, por lo que la semilla evoluciona en un prolato. El segundo y tercer caso son una semilla cúbica y octaedral, respectivamente, ambas son elongadas paralelamente a su eje C_4 , la primera evoluciona en un prisma rectangular y la segunda en un prisma tetraedral, tal como se muestra en la figura (4.35). El cuarto caso es una semilla decaedral (o bipyramide pentagonal) elongada a lo largo de su eje C_5 , de tal manera que evoluciona en un prisma decaedral. El quinto caso es la evolución de una semilla formada por dos pirámides hexagonales unidas por la base, ésta semilla consta de doce caras triangulares y por eso la hemos llamado semilla dodecaedral, la semilla es elongada a lo largo de su eje C_6 , por lo que su forma final corresponde a un prisma hexaedral. El prisma pentagonal y hexaedral también los mostramos en la fig. (4.35).

El prisma rectangular, tetraedral, pentagonal y hexagonal tienen, respectivamente, cuatro, cuatro, cinco y seis caras rectangulares (CRs) paralelas al eje mayor;

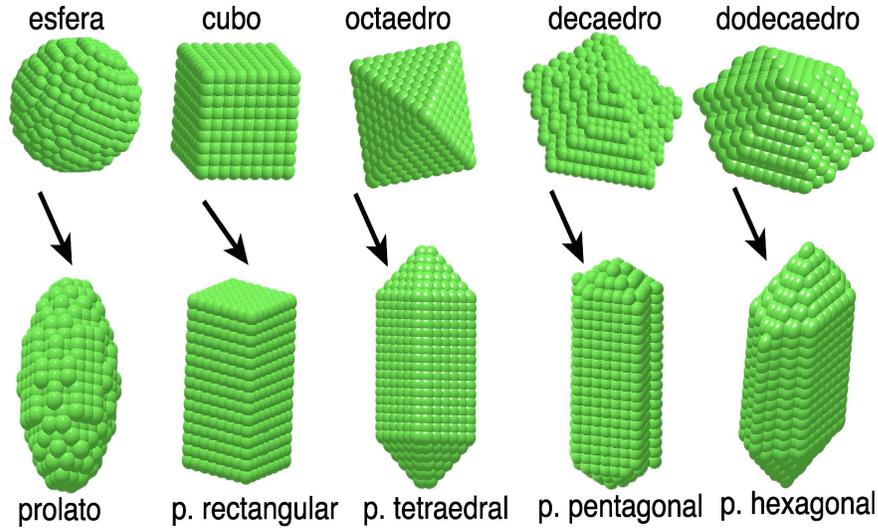


Figura 4.35: Arreglo de N dipolos simulando NPs de forma regular (semilla) y anisotrópica.

el prolato podemos verlo como un prisma con un número infinito de CRs. Las caras de los extremos de los prismas tienen diferentes terminaciones, el rectangular tiene caras cuadradas planas; mientras que el tetraedral, pentagonal y hexagonal tienen caras en forma de pirámide tetraedral, pentagonal y hexagonal. Veremos que el número de CRs y la forma de las caras de los extremos que forman cada prisma influyen en la respuesta óptica de la NP anisotrópica.

Para comparar apropiadamente la respuesta óptica de las semillas con su respectiva forma final, consideramos que el volumen de la NP siempre es el mismo. Ahora consideramos un volumen equivalente al de una esfera de radio 40 nm. En la tabla (4.3) mostramos las longitudes características de cada NP. Etiquetamos como *arista* la medida de la arista de la semilla cúbica, octaedral, decaedral y dodecaedral. Estudiamos prismas con razón R entre sus ejes de 2.25 y 2.8, escribimos los valores asociados a $R = 2,8$ entre paréntesis, con el fin de diferenciarlos de la primera. También llamamos *longitud* a la medida de la arista del cuadrado, pentágono y hexágono del área transversal del prisma correspondiente. También tabulamos el ancho y largo del prisma, éste último es igual a la distancia que hay de punta a punta en un prisma. En la tabla (4.3) también indicamos la altura de cada pirámide y para darnos una idea de cual de los prismas tiene caras de los extremos más picudas, estimamos el porcentaje en que contribuye la altura de una punta al largo del prisma.

En cuanto al primer caso de interés, en el capítulo dos estudiamos los prolatos y los comparamos con la esfera. En el caso particular de NPs de plata en el vacío y con radio equivalente al de una esfera de 10 nm, vimos que la esfera presentaba una sola RPS asociada a la distribución de carga dipolar. En el caso del prolato encontramos que presentaba dos resonancias, una que es excitada si el campo

CAPÍTULO 4. RESPUESTA ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE METALES NOBLES

4.3. EFECTOS DEL MATERIAL: AU Y CU VS AG

geometría	arista	ancho	largo	altura	%
esfera		40	40		
prolato 2.25 (2.8)		61 (57)	137 (159)		
cubo	64				
rectangular 2.25 (2.8)	49 (46)	49 (46)	110 (128)	0 (0)	0 (0)
octaedro	83				
tetraedral 2.25 (2.8)	49 (45)	70 (63)	157 (176)	35 (31)	22 (18)
decaedro	76				
pentagonal 2.25 (2.8)	37 (34)	61 (56)	137 (156)	20 (18)	15 (11)
dodecaedro	54			54	
hexagonal 2.25 (2.8)	32 (29)	64(58)	144(162)	32 (29)	22 (18)

Tabla 4.3: Dimensiones de cada geometría. Los valores correspondientes al prisma de razón 2.8 están escritos en paréntesis para diferenciarlos de aquellos de la razón 2.25. Todos los valores están dados en nanómetros.

eléctrico es paralelo al eje mayor y la otra si el campo es perpendicular a él. Vimos que la distancia de separación entre las resonancias del prolato dependía de la razón R entre sus ejes mayor y menor. Por lo tanto, la anisotropía en la respuesta óptica de la NP es consecuencia de su forma. En éste sentido nos referimos al prolato, prisma rectangular, tetraedral, pentagonal y hexagonal como las morfologías anisotrópicas.

En los páneces a), c) y e) de la fig. (4.36) mostramos la respuesta óptica de las semillas esféricas de Ag, Au y Cu (línea negra) respectivamente, también mostramos el promedio de la respuesta óptica de los prolatos en sus orientaciones principales, la línea anaranjada y verde corresponden a prolatos con razón R entre sus ejes 2.25 y 2.28, respectivamente. En la semilla de Ag identificamos dos resonacias, la dipolar en 478 nm y la cuadrupolar en 395 nm, mientras que para Au y Cu sólo identificamos una resonancia localizada en 574 nm y 598 nm, respectivamente. Las fuertes contribuciones de las transiciones electrónicas interbanda a la función dieléctrica de Au y Cu se ven reflejadas en la extinción de las semillas, ello se debe a que los efectos de absorción por transiciones interbanda son de una intensidad cercana o mayor a la intensidad de la RPS cuadrupolar, es por ello que no se puede determinar la posición de la RPS cuadrupolar en el Au y Cu.

En los paneles b), d) y f) de la fig. 4.36 cada componente, paralela (línea punteada) y perpendicular (línea continua) de los prolatos con R=2.25 (línea naranja) y 2.8 (línea verde) muestra para cada material una sola RPS. Las posiciones de las RPS de cada material las hemos tabulado en la tabla (4.4). Pero debido a los efectos por transiciones interbanda, es difícil identificar la posición de la RPS perpendicular para el cobre, donde sólo hemos podido hacer una estimación de la posición de la resonancia. Sin embargo, observamos un comportamiento similar

CAPÍTULO 4. RESPUESTA ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE METALES NOBLES

4.3. EFECTOS DEL MATERIAL: AU Y CU VS AG

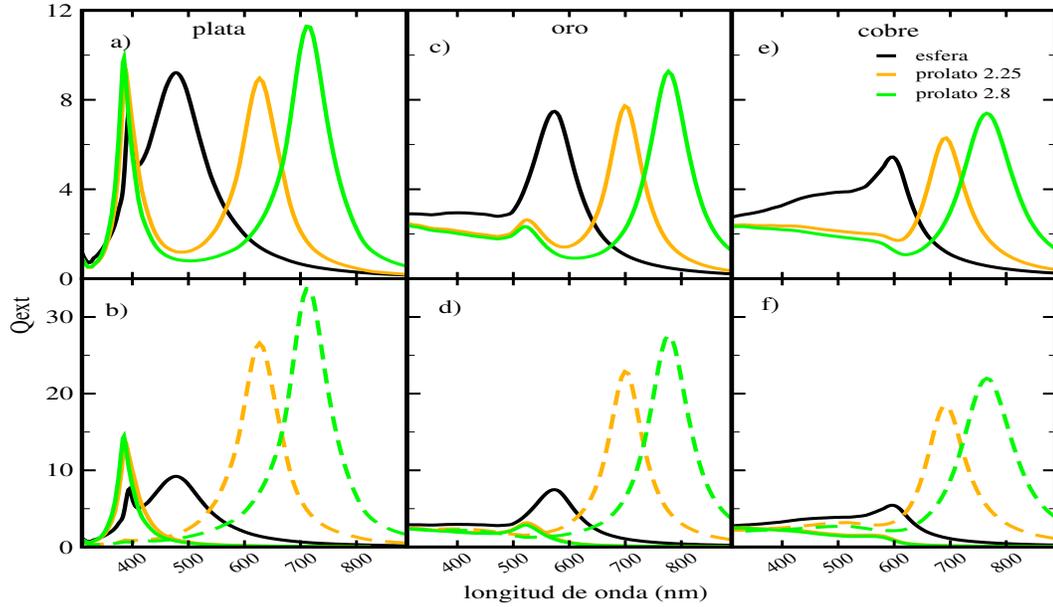


Figura 4.36: Respuesta óptica de nanoesferas y nanoprolatos de plata, oro y cobre con diferentes razones entre sus ejes. Los paneles superiores muestran la respuesta óptica promediada en sus orientaciones principales. Los paneles inferiores muestran la respuesta óptica cuando el campo incidente es paralelo (punteada) o perpendicular (continua) al eje mayor.

en las RPS de los tres materiales, por lo cual podemos decir que la distancia de separación entre la resonancia paralela y la perpendicular aumenta cuando el valor de R aumenta. También podemos decir que conforme aumenta la razón R la resonancia asociada a la componente paralela sufre un corrimiento hacia el rojo, mientras que la componente perpendicular sufre un corrimiento hacia el azul. En cuanto a la intensidad de las RPS observamos que cuando R aumenta, la intensidad de la RPS paralela sufre un aumento apreciable, en cambio, la intensidad de la RPS perpendicular disminuye muy ligeramente.

prolato	Ag 2.25 (2.8)	Au 2.25 (2.8)	Cu 2.25 (2.8)
paralela	627 (711)	699 (777)	693 (765)
perpendicular	387 (385)	525 (519)	~560-567 (~560-567)

Tabla 4.4: Posición de las RPS de prolatos de Ag, Au y Cu. Los valores correspondientes a los prolatos de razón 2.8 están escritos en paréntesis para diferenciarlos de aquellos de la razón 2.25. Todas las posiciones están dadas en nanómetros.

En el caso de la semilla cúbica evolucionada en el prisma rectangular mostramos su respuesta óptica en la fig. (4.37). Los paneles a), c) y e) muestran la respuesta

CAPÍTULO 4. RESPUESTA ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE METALES NOBLES

4.3. EFECTOS DEL MATERIAL: AU Y CU VS AG

óptica de las semillas cúbicas de Ag, Au y Cu (línea negra) respectivamente. En la semilla de Ag seguimos identificando siete de las RPS características del cubo, mientras que en la semilla de oro sólo podemos identificar dos y en el caso del cobre sólo una. Como veremos a lo largo de ésta sección, la dificultad de dar una posición estimada de las RPS de las NPs de Au y Cu radica en las fuertes contribuciones de las transiciones interbanda a la función dieléctrica de cada material. También mostramos en los paneles a), c) y e) el promedio orientacional de los prismas rectangulares con razón 2.25 (línea anaranjada) y 2.8 (línea verde).

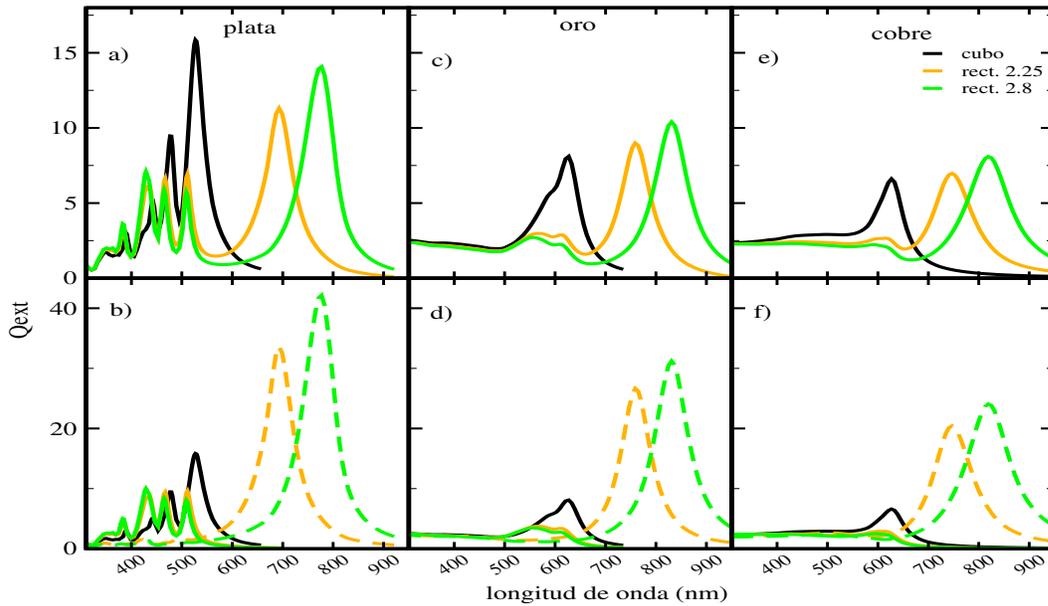


Figura 4.37: Respuesta óptica de nanocubos y nanoprismas rectangulares de plata, oro y cobre con diferentes razones entre sus ejes. Los paneles superiores muestran la respuesta óptica promediada en diferentes orientaciones. Los paneles inferiores muestran la respuesta óptica cuando el campo incidente es paralelo (punteada) o perpendicular (continua) al eje mayor.

En cuanto al comportamiento observado en la componente paralela y perpendicular del prisma rectangular, sin importar el material, es muy similar al de los prolatos. La distancia de separación entre las RPS de la componente paralela y la perpendicular aumenta cuando el valor de R aumenta. Nuevamente, conforme aumenta la razón R la resonancia asociada a la componente paralela sufre un corrimiento hacia el rojo, mientras que la componente perpendicular sufre un ligero corrimiento hacia el azul. En cuanto a la intensidad de las RPS observamos que cuando R aumenta, la intensidad de la RPS paralela sufre un aumento apreciable, en cambio, la intensidad de las RPS perpendicular disminuye muy ligeramente. La componente paralela presenta una RPS principal, mientras que la componente perpendicular contiene mayor estructura debido al número de RPS

CAPÍTULO 4. RESPUESTA ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE METALES NOBLES

4.3. EFECTOS DEL MATERIAL: AU Y CU VS AG

que la caracterizan. En el caso del prolato observamos que su componente paralela, cuya sección transversal es un círculo, sólo presenta una RPS, mientras que el prisma rectangular, cuya sección transversal es un cuadrado, presenta unas cinco RPS. Un mayor número de RPS en la componente paralela del prisma rectangular en comparación con el prolato lo asociamos a la presencia de vértices más agudos, los cuales sabemos generan más RPS.

La respuesta óptica de las semillas en forma octaedral y su evolución a prisma tetraedral la hemos graficado en la fig. (4.38). Los paneles a), c) y e) muestran la respuesta óptica de las semillas cúbicas de Ag, Au y Cu (línea negra) respectivamente. En la respuesta óptica de la semilla de plata se aprecian las RPS que caracterizan a la forma octaedral, sin embargo, al igual que en los casos anteriores, es difícil identificar más de una resonancia para las semillas de oro y cobre. La explicación ya la hemos remarcado anteriormente y por ello creemos que no es necesario mencionarla más. También mostramos en los paneles a), c) y e) el promedio orientacional de los prismas octaedrales con razón 2.25 (línea anaranjada) y 2.8 (línea verde).

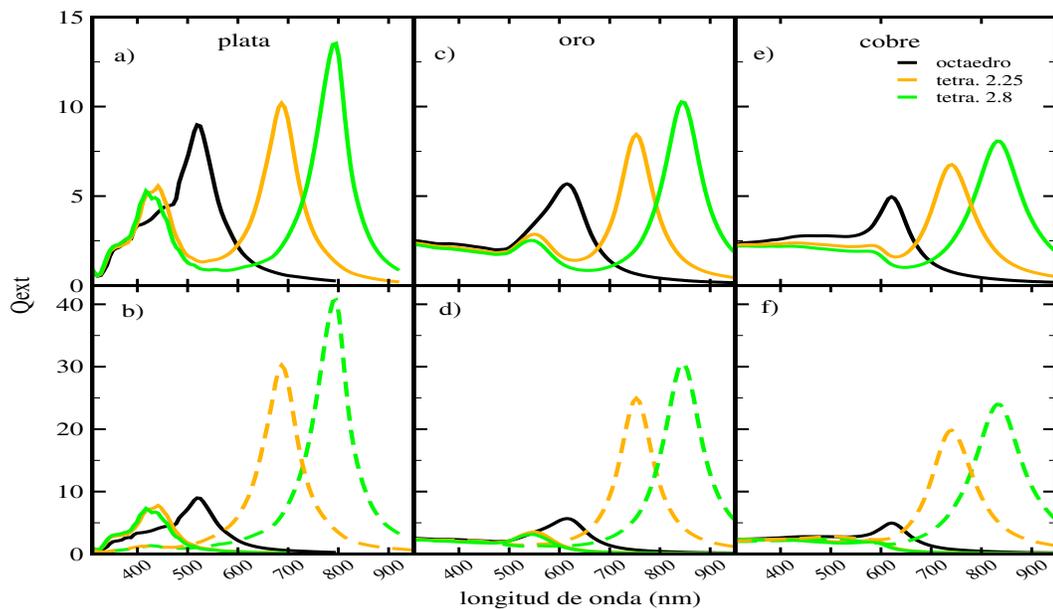


Figura 4.38: Respuesta óptica de octaedros y prismas tetraedrales de plata, oro y cobre con diferentes razones entre sus ejes. Los paneles superiores muestran la respuesta óptica promediada en diferentes orientaciones. Los paneles inferiores muestran la respuesta óptica cuando el campo incidente es paralelo (punteada) o perpendicular (continua) al eje mayor.

El comportamiento de las RPS en la componente paralela y perpendicular del prisma tetraedral es similar al del prolato y prisma rectangular, en cuanto a

CAPÍTULO 4. RESPUESTA ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE METALES NOBLES

4.3. EFECTOS DEL MATERIAL: AU Y CU VS AG

posición e intensidad de las RPs en función del incremento de R .

La sección transversal del prisma octaedral es un cuadrado, igual que la del prisma rectangular, sin embargo, sus respectivas componentes perpendiculares son diferentes, suponemos que ello se debe a la presencia de las caras de los extremos, terminadas en punta, que forman el prisma octaedral.

La respuesta óptica de la semilla decaedral que evoluciona en el prisma pentagonal la hemos graficado en la fig (4.39). En los paneles a), c) y e) tenemos la respuesta óptica de las semillas decaedrales de Ag, Au, y Cu. La respuesta óptica mostrada en los paneles superiores la obtuvimos a partir del promedio de la respuesta óptica en las tres orientaciones principales del decaedro y de los prismas pentagonales. El espectro de la semilla decaedral de plata es un espectro ancho del cual nos es posible apreciar alrededor de cuatro resonancias, sin embargo, del espectro de decaedros de oro y cobre sólo podemos identificar una RPS, consecuencia nuevamente de los efectos por transiciones interbanda.

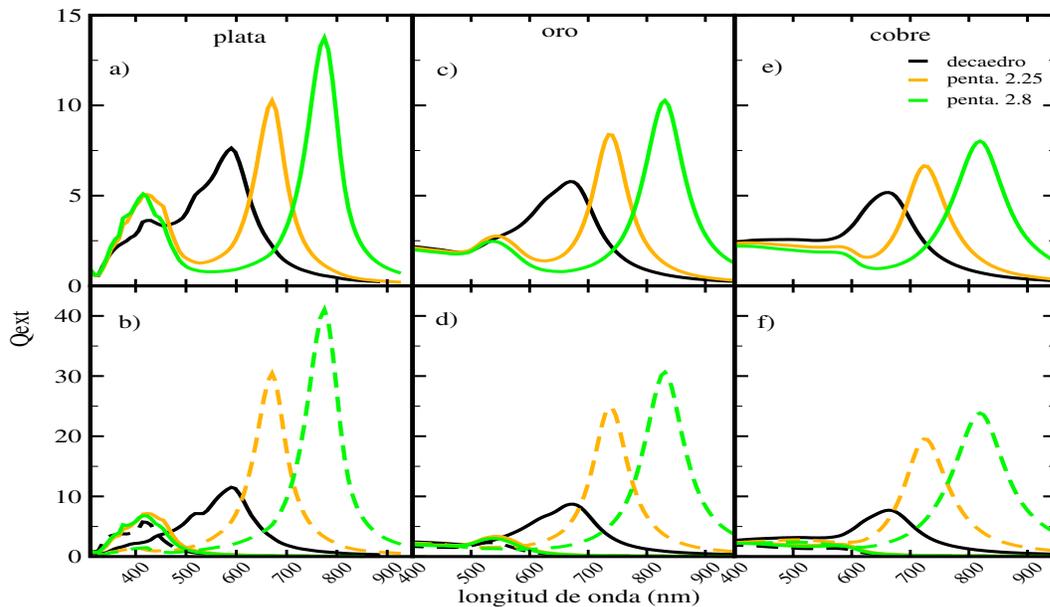


Figura 4.39: Respuesta óptica de decaedros y prismas pentagonales de Ag, Au y Cu con razón entre sus ejes $R = 2.25$ y $R = 2.8$. Los paneles superiores muestran la respuesta óptica promediada en diferentes orientaciones. Los paneles inferiores muestran la respuesta óptica cuando el campo incidente es paralelo (punteada) o perpendicular (continua) al eje mayor.

En los paneles b), d) y f) mostramos el comportamiento de las RPS en las componente paralela y perpendicular del prisma pentagonal. Las componentes perpendiculares del prisma pentagonal son muy similares, por lo que sólo hemos

incluido una de ellas. El comportamiento de las RPS en cuanto a su intensidad y posición conforme el valor de R aumenta, es similar al del prolato y los demás prismas.

La sección transversal del prisma pentagonal es un pentágono, ello influye en la respuesta óptica de su componente perpendicular y se ve reflejado en la similitud de ésta componente con el espectro del decaedro.

La síntesis de prismas pentagonales se ha dado en oro y en plata, se les conoce mejor como varillas pentagonales, en el primer cuadro de la fig. (4.40) mostramos la imagen TEM de una mezcla de partículas decaedrales y nanovarillas pentagonales de plata crecidas por Chaoying y su grupo [80]. El cuadro de enmedio corresponde a una imagen TEM de una nanovarilla en dos de sus orientaciones y en el tercer cuadro tenemos un esquema de la estructura de un prisma decaedral en la orientación i) [001] y ii) [110].

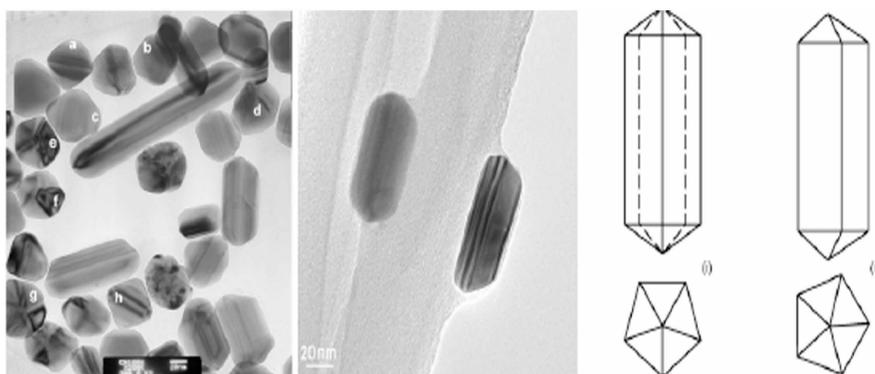


Figura 4.40: El primer cuadro es la imagen TEM de una mezcla de partículas decaedrales y nanovarillas pentagonales de plata. El cuadro de enmedio corresponde a una imagen TEM de una nanovarilla en dos de sus orientaciones y en el tercer cuadro tenemos un esquema de la estructura de un prisma decaedral en la orientación i) [001] y ii) [110]. Las imágenes fueron tomadas de la referencia [80].

El último caso que estudiamos es el de la semilla dodecaedral evolucionando en prisma hexagonal. La respuesta óptica de la semilla y de los prismas con diferentes razones la hemos graficado en la fig. (4.41). En los paneles b), d) y f) mostramos la respuesta óptica de la semilla dodecaedral de plata, oro y cobre, respectivamente (línea negra). La línea punteada (sólida) de color negro representa su respuesta óptica cuando el campo incide paralela (perpendicularmente) a su eje C_6 . La diferencia entre las intensidades de ambas componentes se debe a la razón entre el ancho y la altura de la semilla dodecaedral.

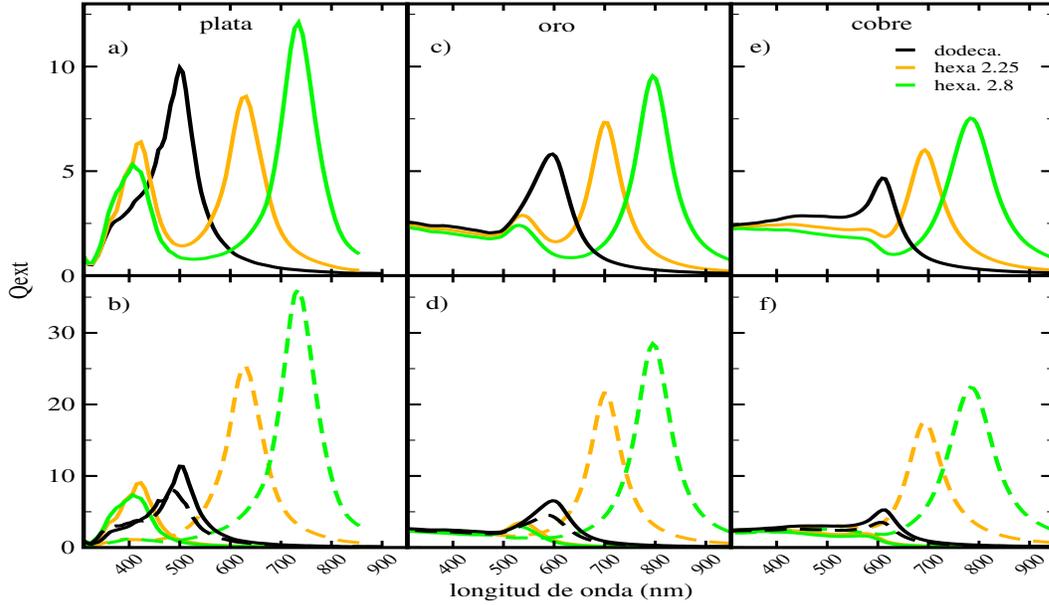


Figura 4.41: Respuesta óptica de la semilla dodecaedra y del prisma hexagonal de plata, oro y cobre con razón entre sus ejes $R = 2.25$ y $R = 2.8$. Los paneles superiores muestran la respuesta óptica promediada en las orientaciones principales. Los paneles inferiores muestran la respuesta óptica cuando el campo incidente es paralelo (punteada) o perpendicular (continua) al eje mayor.

En los paneles b), d) y f) de la fig. (4.41) mostramos por separado la componente paralela y perpendicular del prisma hexagonal con razón $R = 2.25$ y $R = 2.8$. Nuevamente encontramos un comportamiento similar al observado en los prismas anteriores, conforme aumenta el valor de R la longitud de onda principal de la componente paralela sufre un corrimiento notable hacia el rojo, mientras que las RPS de la componente perpendicular se corren muy ligeramente hacia el azul. La componente perpendicular del prisma hexagonal de Ag es un espectro ancho del cual podemos identificar tres resonancias, mientras que para el de Au sólo se aprecia un espectro ancho con una resonancia, en cuanto al de Cu, los efectos interbanda ni siquiera nos permiten estimar la posición de una posible resonancia.

En la fig. (4.42) mostramos la respuesta óptica obtenida de promediar las orientaciones principales para cada prisma. La contribución asociada a la componente paralela presenta una RPS principal. La posición de la RPS principal y su FWHM los hemos tabulado en la tabla (4.5). Podemos decir que la RPS asociada a la componente paralela se va corriendo hacia el azul conforme aumenta el número de caras rectangulares del prisma y además el espectro se vuelve más ancho.

La componente perpendicular es muy sensible al número de CRS del prisma. Conforme aumenta el número de CRS el espectro sufre un corrimiento hacia el azul,

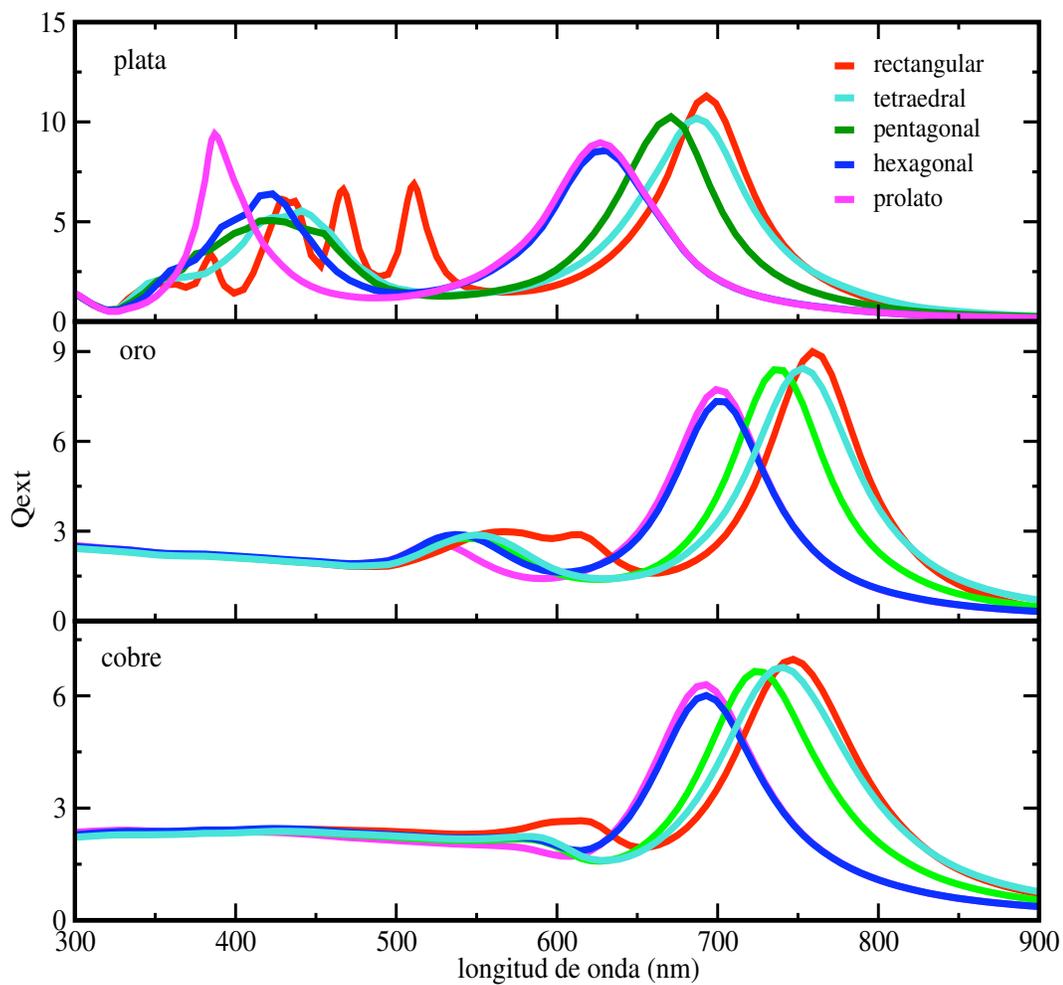


Figura 4.42: Respuesta óptica del promedio de orientaciones de prismas de plata, oro y cobre. Las eficiencias corresponden a prismas con razón 2.25 en un medio con índice de refracción 1.47.

CAPÍTULO 4. RESPUESTA ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE METALES NOBLES

4.3. EFECTOS DEL MATERIAL: AU Y CU VS AG

Plata	rectangular	tetraedral	pentagonal	hexagonal	prolato
FWHM	70		75	90	90
λ (nm)	693		671	631	627
Oro					
FWHM	73		75	78	78
λ (nm)	759		735	699	699
Cobre					
FWHM	89		95	89	86
λ (nm)	747		723	693	693

Tabla 4.5: FWHM y posición de la RPS principal de los prismas de plata, oro y cobre. Los datos corresponden a prismas con razón $R=2.25$.

se hace más angosto y presenta un número menor de RPS, tal como se aprecia en la fig. (4.42).

4.3.2. Comparación con experimentos: Nanovarillas de Au

Jiang y colaboradores lograron la síntesis de nanovarillas de oro en solución acuosa. Las nanovarillas tienen diferente razón entre los ejes y están mezcladas con partículas cúbicas y otras. Las imágenes TEM y espectros experimentales de absorción de la fig. (4.43) corresponden a sistemas crecidos por el grupo de Jiang y colaboradores [77]. Antes de tomar la imagen TEM centrifugaron $10 \mu\text{L}$ de solución, luego fue depositada en la rejilla TEM, para finalmente secarlas con aire. De acuerdo con lo reportado por Jiang y colaboradores, los espectros de absorción de la solución acuosa fueron registrados usando un espectrofotómetro. Los seis sistemas muestran cambios entre sí en las formas y tamaños sintetizados. Jiang y su grupo reportan que el ancho promedio de tales sistemas va de 7 a 11 nm, la longitud de 28 a 36 nm y la razón entre los ejes varía de 3.1 a 4, éstos y otros datos experimentales de cada sistema son tabulados en la tabla (4.6).

Como podemos observar, las nanovarillas sintetizadas son muy grandes, lo que nos indica que las partículas tienen muchísima mayor capacidad de dispersar que de absorber. Nuestros resultados teóricos corresponden a NPs cuya capacidad de absorción y dispersión es comparativa, por lo tanto sólo podemos hacer una comparación cualitativa con nuestros resultados. De los datos mostrados en la tabla de la fig. (4.6) podemos concluir que conforme aumenta la razón entre los ejes, el pico asociado al modo longitudinal (obtenido cuando el campo es paralelo al eje principal) sufre un corrimiento hacia el rojo, de manera similar a nuestros resultados. A partir del espectro experimental de cada sistema mostrado en la fig. (4.43) se puede verificar el corrimiento del modo longitudinal.

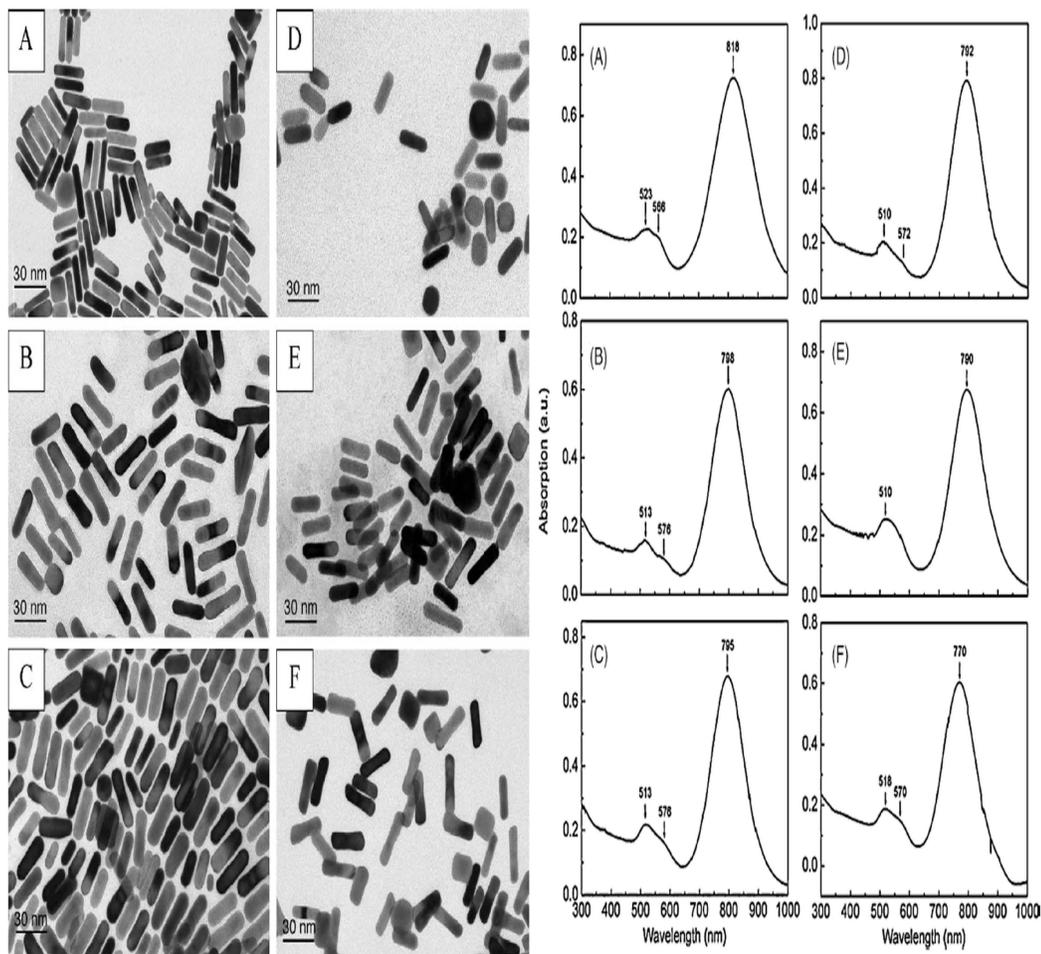


Figura 4.43: Imágenes TEM y espectros experimentales de absorción de nanovarillas de oro sintetizadas por Jiang y colaboradores [77]. El ancho, largo y otros valores que caracterizan a las NPs mostradas en los recuadros A-F están en la tabla 4.6

CAPÍTULO 4. RESPUESTA ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE METALES NOBLES

4.3. EFECTOS DEL MATERIAL: AU Y CU VS AG

Fig.1	Length (nm)	ΔL (nm)	Width (nm)	ΔW (nm)	Aspect Ratio (AR)	ΔAR	Plasmon Band Position (nm)	Yields of Nanorods (%) [†]
A	28.6	5.1	7.1	1.3	4.0	1.41	818	90
B	35.2	7.0	10.1	2.1	3.48	1.42	798	94
C	33.5	6.7	10.2	2.3	3.28	1.39	795	93
D	29.0	6.0	8.7	1.8	3.33	1.40	792	79
E	34.2	7.0	10.3	2.2	3.32	1.38	790	94
F	30.5	6.2	9.7	2.3	3.14	1.38	770	83

[†] Where the yield is estimated from the number of particles shown in TEM images.

Tabla 4.6: Dimensiones de los sistemas A-F de la fig. (4.43) obtenidos a partir de las imágenes TEM. Datos reportados por Jiang y colaboradores [77].

En cuanto al modo transversal (obtenido cuando el campo es perpendicular al eje principal) ellos identificaron en la mayoría de los sistemas dos RPS, la resonancia alrededor de 512 nm la atribuyen al modo dipolar de las nanovarillas, mientras que la RPS localizada alrededor de 570 nm la asocian a la resonancia dipolar de los nanocubos que se encuentran presentes en el sistema. No podemos asociar una forma específica a la sección transversal de las nanovarillas, ya que de nuestros resultados, sabemos que no es posible diferenciar con exactitud entre una sección transversal pentagonal o hexagonal. Además recordemos que entre nuestros resultados y los experimentales la diferencia principal es el fenómeno de dispersión.

4.3.3. Comparación con experimentos: Decaedros de Au

Sánchez-Iglesias y colaboradores sintetizaron sistemas donde comúnmente entre el 80-90 % de las partículas de oro es de forma decaedrales y el resto en forma de prisma triangular [81], micrografías de tales sistemas las mostramos en la figura (4.44). Ellos emplearon durante el proceso de reducción de oro energía ultrasónica, lo cual fue un paso importante para garantizar una alta producción de partículas decaedrales monodispersadas en una síntesis controlada y reproducible. Durante la aplicación de la energía ultrasónica (60 min), se observaron cambios de color espectaculares, que van desde el rojo al azul profundo, pasando por varios tonos de violeta y morado, una fotografía de las soluciones se muestra en la imagen superior de la fig. (4.44).

La morfología precisa de las partículas orientadas en diferentes direcciones no

CAPÍTULO 4. RESPUESTA ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE METALES NOBLES

4.3. EFECTOS DEL MATERIAL: AU Y CU VS AG

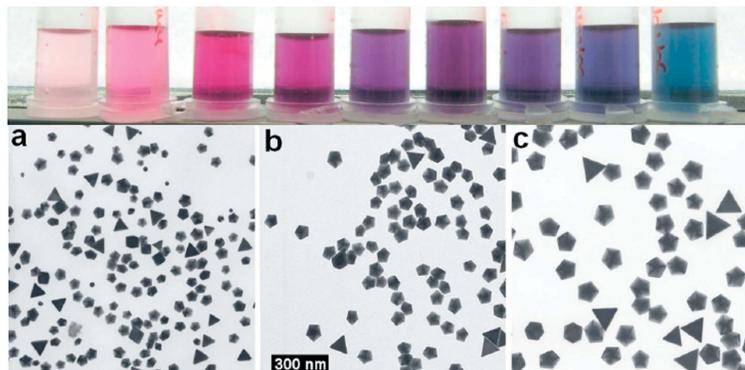


Figura 4.44: La fotografía de arriba corresponde a las soluciones tomadas en diferentes tiempos de reacción durante una síntesis típica. Abajo: imágenes TEM de las partículas de oro decaedrales obtenidas mediante técnica de aplicación de energía ultrasónica utilizando diferentes cantidades de solución con semillas de oro (a) 1.4 mL; b) 0.7 mL; c) 0.3 mL). Todas las imágenes tienen la misma escala y fueron tomadas del artículo de Sánchez y colaboradores [81].

podía ser completamente discernida usando TEM standard. Sánchez y su grupo realizaron experimentos colocando la rejilla TEM a diferente ángulos, con el fin de tener una vista de las partículas, fue así como obtuvieron imágenes TEM de alta resolución, similar a la mostrada en la fig. (4.45). Entonces, concluyeron que las partículas son decaedros de gran tamaño. Imágenes HRTEM alrededor de los vértices del decaedro dejaron ver que éstos están ligeramente truncados, es decir, no terminan en un pico perfecto, su terminación más bien es parecida a la del decaedro redondeado pero con un truncamiento pequeñísimo, tal como se aprecia en el recuadro de la micrografía (4.45).

Por otro lado, Sánchez-Iglesias y su grupo observaron que los espectros experimentales UV-vis sufrían un corrimiento de aproximadamente 60 nm cuando la longitud del borde del pentágono crecía de 36.5 a 64.5 nm, tal como se aprecia en la fig. (4.46). De los tres sistemas mostrados en la fig. (4.44: *a*, *b* y *c*, los decaedros del sistema *a* tienen un tamaño promedio de 36.5 nm, los del sistema *b* un tamaño promedio de 46.8 nm, y los del sistema *c* 64.5 nm. La absorbancia medida corresponden a los sistemas de la fig. (4.44), donde las partículas se encuentran orientadas aleatoriamente.

Previamente mostramos el espectro de un decaedro regular de oro cuyo volumen es equivalente al de una esfera de 40 nm. El decaedro de oro se encontraba en un medio con índice de refracción 1.47. Por lo que sólo podemos hacer una comparación cualitativa entre nuestros resultados y los experimentales. Las diferencias radican

CAPÍTULO 4. RESPUESTA ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE METALES NOBLES

4.3. EFECTOS DEL MATERIAL: AU Y CU VS AG

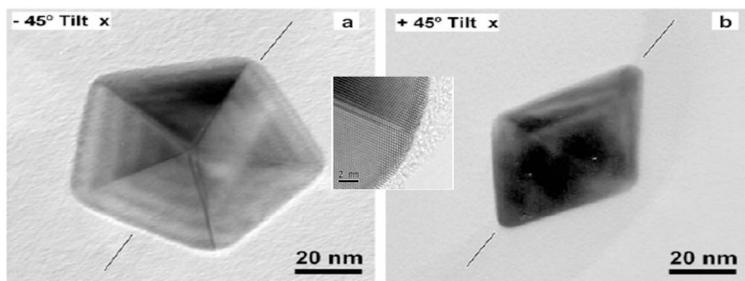


Figura 4.45: Imágenes TEM de alta resolución de una partícula mostrada en la micrografía anterior. La vista superior y lateral fueron obtenidas usando ángulos de inclinación de $\pm 45^\circ$. Se hace evidente la geometría de una bipirámide pentagonal. Las líneas indican el eje de rotación. El recuadro es un acercamiento a uno de los vértices. Imágenes tomadas del artículo [81].

en los efectos de tamaño, como los decaedros sintetizados son mucho más grandes, tenemos efectos de dispersión, los cuales, junto con efectos de amortiguamiento por radiación, sabemos que corren el espectro hacia el rojo y lo ensanchan. Además también hay que considerar los efectos del medio, los decaedros sintetizados se encuentran en un medio con índice de refracción mayor a uno, lo cual también contribuye a un corrimiento del espectro.

Nosotros observamos detenidamente las micrografías de la fig. (4.44), el sistema *a* muestra una distribución de tamaños y formas donde las de menor tamaño corresponden a decaedros redondeados y los decaedros de mayor tamaño son regulares. Al comparar los sistemas *a*, *b* y *c* podemos decir que, conforme aumenta el tamaño del decaedro, el truncamiento disminuye y la forma decaedral regular tiende a ser la morfología predominante. Nosotros podemos decir que el corrimiento que sufren los espectros experimentales que Sánchez y colaboradores atribuyen al aumento de tamaño del borde del pentágono, no sólo es consecuencia del tamaño (el aumento de tamaño no corre tanto el espectro como lo podemos observar de las gráficas mostradas en el apéndice A), sino que el corrimiento se debe también a la presencia de decaedros redondeados y regulares en el sistema *a*, mientras que en el sistema *c* la morfología predominante son los decaedros regulares. En éste análisis hemos hecho a un lado la presencia de los prismas triangulares ya que como hemos dicho, su presencia varía en un 10 y 20 % del total de partículas.

La síntesis de partículas en forma de estrella también se ha dado, principalmente, en oro [21, 82]. En la fig. (4.47) mostramos una micrografía de partículas de oro tipo

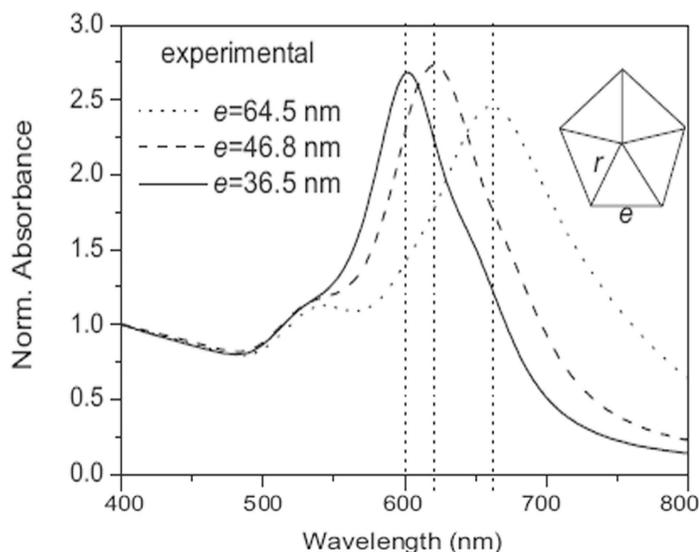


Figura 4.46: Espectro experimental UV-vis de las nanopartículas de oro decaedrales con diferente tamaño promedio de partícula (e = longitud del lado del pentágono). El espectro fue medido por Sánchez y su grupo [81].

estrella crecidas por Colleen y su grupo [21]. Ellos lograron crecer sistemas con una amplia distribución de formas, en base a imágenes SEM con cientos de partículas evaluaron la producción de partículas tipo estrella, contaron para cada partícula el número de picos y encontraron partículas con cero picos, a las que llamaron simplemente nanopartículas esféricas, también encontraron formas más complejas tipo estrella con uno a seis picos. Los puntos brillantes en las nanoestrellas de la imagen SEM de la fig. (4.47) corresponden a picos que son normales al plano de la figura. Colleen y su grupo reportaron en sus sistemas la presencia de partículas con picos pequeños o poco marcados, así que las contaron y las etiquetaron simplemente como nanopartículas. En la fig. (4.48) mostramos la producción de las nanoestrellas en términos del número de picos.

Regresando a la fig. (4.47), podemos ver que el espectro experimental es parecido al que calculamos para un decaedro estrella, el espectro muestra una variedad de RPS y además es muy ancho, abarca desde el visible al infrarojo cercano. Las diferencias entre los espectros se deben principalmente a la heterogeneidad del sistema y tamaño de las nanoestrellas.

CAPÍTULO 4. RESPUESTA ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE METALES NOBLES

4.3. EFECTOS DEL MATERIAL: AU Y CU VS AG

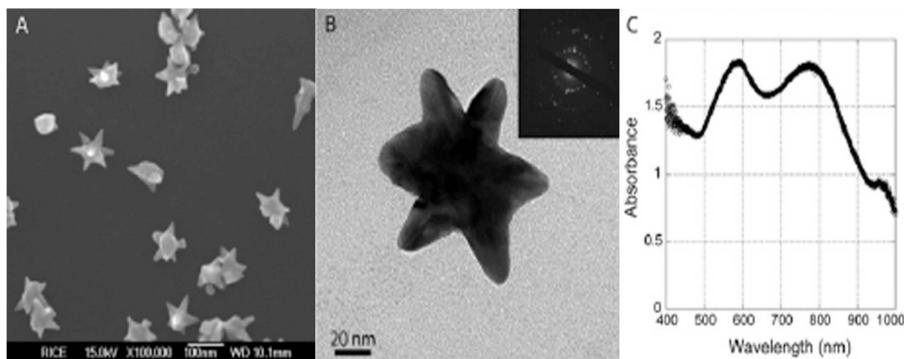


Figura 4.47: Nanocrisales de oro tipo estrella. En A se observa una imagen SEM que revela la estructura y heterogeneidad del sistema. En B la imagen TEM y difracción de electrones demuestran que las nanoestrellas tienen defectos y consisten de cristales múltiples. En C se muestra la absorbancia experimental de un sistema de nanoestrellas. Imágenes tomadas por Colleen y su grupo [21].

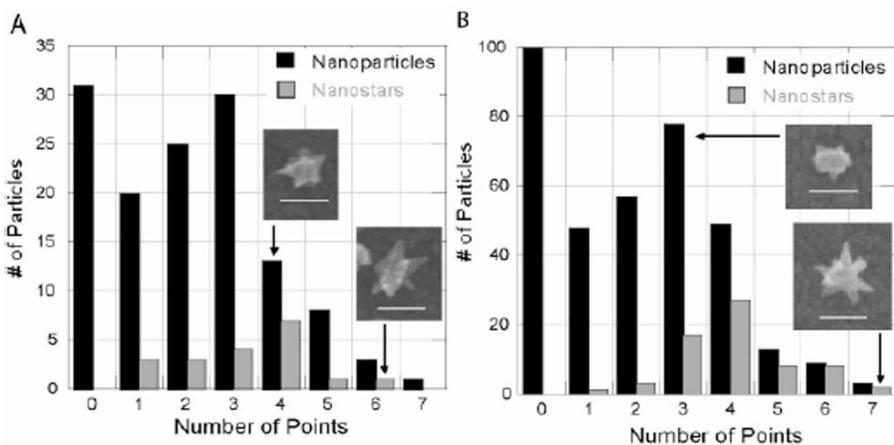


Figura 4.48: La gráfica A corresponde al sistema de nanoestrellas crecidas usando semillas estabilizadas con un surfactante. La gráfica B corresponde a nanoestrellas crecidas usando una semilla coloidal comercial. La barra representa una escala de 100 nm. Imagen tomada de la referencia [21].

Capítulo 5

Conclusiones

Estudiamos las propiedades ópticas de NPs metálicas de plata, oro y cobre. Nuestro interés por estudiar metales nobles se centra en su capacidad de soportar plasmones de superficie que absorben, principalmente, en el intervalo de frecuencias de la luz visible. La frecuencia de resonancia de los plasmones depende de diversas variables, por ejemplo, tamaño, material, ambiente, morfología de la NP, etc.

Ilustramos la influencia del tamaño de la NP sobre su respuesta óptica. Al respecto, empleamos la teoría de Mie y estudiamos dispersores esféricos de plata de diferente parámetro de tamaño. Asociamos la absorción de luz a tres fenómenos principales: excitación de los plasmones de superficie, efectos de tamaño finito, o efectos de amortiguamiento del movimiento de los electrones provocados por radiación. Observamos que el plasmón de superficie dipolar es el único presente en NPs menores a unos 15 nm, conforme aumenta el tamaño el plasmón cuadrupolar adquiere importancia, seguido por el octupolar, etc., generando un espectro asimétrico que se corre hacia el rojo.

Hicimos un estudio detallado de como varía el número, intensidad y la posición de las RPS en términos de la morfología de la partícula. Abarcamos partículas no esféricas, considerando prolatos, oblatos, cubos, cubos truncados, icosaedros, decaedros, decaedros truncados, tetraedros, etc. Dado que para las morfologías anteriores no existe la solución exacta al problema de dispersión, excepto para prolatos y oblatos en la aproximación electrostática, nosotros usamos la aproximación de dipolo discreto para simular teóricamente sus líneas espectrales.

Mostramos la respuesta óptica de partículas de plata de tamaño equivalente al de una esfera de ≤ 10 nm, para las cuales los efectos de dispersión no son importantes y los efectos de absorción se deben a excitaciones de plasmones de superficie y efectos de tamaño finito. Supusimos que la NP se encuentra inmersa en una matriz de índice de refracción 1. Para cada una de las geometrías de interés identificamos las RPS que las caracterizan y las comparamos con la esfera. La esfera

es la única geometría que presenta un sólo plasmón, todas las demás presentan a lo menos dos plasmones de resonancia. Conforme la partícula se vuelve menos simétrica el número de plasmones aumenta.

Como mencionamos anteriormente, nuestra lista de morfologías incluyó cubos y decaedros truncados. Analizamos las RPS de cubos y decaedros truncados a diferentes valores de la longitud de su arista, $1/8$, $1/6$, $1/4$, $1/3$ y $1/2$. Los efectos debido al truncamiento son claramente identificados: la resonancia principal (que normalmente es aquella que se encuentra a longitudes de onda mayores) se va corriendo hacia el azul, además las resonancias que se encuentran a longitudes de onda menores no se ven afectadas apreciablemente por el truncamiento. Entonces, a mayor truncamiento el espectro se va adelgazando y da la impresión de que el número de RPS es menor.

Al hacer el estudio de diferentes morfologías nos dimos cuenta de la importancia que tienen sus vértices sobre la respuesta óptica de la NP. Ahora sabemos que, cuando la morfología de la NP cuenta con vértices muy agudos, su espectro se caracteriza por ser muy ancho y tener un gran número de RPS a lo largo de éste. Además otro efecto provocado por los vértices agudos consiste en correr el espectro hacia longitudes de onda mayores; el cubo, el tetraedro y el decaedro estrella son las morfologías que nos llevaron a estas conclusiones.

Además de considerar la forma de la partícula, también estudiamos la influencia del medio en el que se encuentra. Elegimos algunas de las morfologías anteriores con el fin de ilustrar los efectos del medio. Partimos de partículas que se encuentran en el vacío y comparamos su respuesta óptica cuando están en un material con índice de refracción mayor a 1. Conforme aumenta el índice de refracción del medio, el espectro sufre un corrimiento hacia el rojo y se vuelve más ancho como consecuencia de un aumento en la distancia de separación entre las RPS. Por lo tanto, en morfologías como el cubo, se logra apreciar otras RPS, las cuales no eran observables en el vacío porque estaban muy cercanas entre sí. La intensidad de las resonancias también se ve alterada, aumenta de manera no lineal conforme aumenta el índice de refracción del medio.

En la mayoría de los casos estudiados pudimos comparar con experimentos, aunque sólo de manera cualitativa, dado que las NPs crecidas experimentalmente son mucho más grandes de las que simulamos. Sin embargo, a partir de nuestros estudios sobre morfología, tamaño y medio, pudimos explicar las diferencias y similitudes entre teoría y experimento. En base a la gran cantidad de dispersores estudiados, pudimos explicar el comportamiento de los espectros medidos experimentalmente por Tao y Wiley.

De especial interés resulta mencionar, que parte de nuestros resultados nos

permitieron caracterizar la muestra del Dr. Gattorno. A partir de cálculos de absorción de un icosaedro, cuboctaedro y decaedro regular, y comparándolos con la absorbancia medida experimentalmente, pudimos determinar que las morfologías predominantes en el sistema de partículas de plata en suspensión coloidal eran la icosaedra y cuboctaedra.

Mostramos que el material del dispersor juega un papel importante en la identificación de los plasmones, por ejemplo, en la plata resulta relativamente fácil identificar el número y posición de las RPS, pero es más complicado en el oro y cobre dada la importancia de las transiciones interbanda en los efectos de absorción. En la tercera sección del capítulo 4 comparamos la respuesta óptica de NPs anisotrópicas de plata, oro y cobre. Ahora el volumen de la NP equivale al de una esfera de radio 40 nm y se encuentra en una matriz de índice de refracción 1.47.

Observamos que la respuesta óptica de las NPs anisotrópicas depende de la dirección en la que incide el campo eléctrico y de la razón entre sus ejes, tal como lo muestran el decaedro, prolato, oblatos y diferentes prismas. La distancia de separación entre las resonancias que corresponden a la orientación paralela y perpendicular depende de la razón entre los ejes, a mayor razón mayor es la distancia de separación. La sección transversal de la NP influye en la respuesta óptica. Por ejemplo, cuando el campo es perpendicular al eje mayor, en el caso del prolato, cuya sección transversal es un círculo, presenta una sola resonancia, mientras que el prisma tetraedra y pentagonal presentan mayor estructura, consecuencia de una sección transversal cuadrada y pentagonal, formadas por un menor número de caras laterales unidas formando bordes agudo.

Tenemos conocimiento de la representación espectral, sabemos que con ella es posible representar a la polarizabilidad como una suma de polos simples [73], en base a esta idea y usando la variable espectral podemos separar la información del material y de la geometría de la partícula. De tal manera, que una vez conocidos los plasmones de superficie de la plata para las morfologías aquí estudiadas, podemos inferir mediante representación espectral el número y posición de las RPS para otros materiales como el oro y el cobre. Ésta última idea forma parte del trabajo en un futuro inmediato, consideramos importante llevarla a cabo, pues ello nos permitirá predecir la posición de las RPS para una NP de determinada morfología y de cualquier material distinto a la plata, sin la necesidad de realizar los cálculos numéricos para ese nuevo material.

Apéndice A

Función dieléctrica de metales nobles: Ag, Au y Cu

Las propiedades ópticas de un material se pueden describir usando el índice de refracción complejo $N = c\sqrt{\epsilon\mu}$, o bien, la función dieléctrica compleja ϵ (o permitividad relativa). La parte real e imaginaria de N , (n, k) , están relacionadas con la velocidad de fase $v = c/n$ y la atenuación de ondas planas en la materia $\alpha = 4\pi k/\lambda$ respectivamente; c es la velocidad de la luz en el vacío y α es el coeficiente de absorción. A menudo n y k son referidas como las constantes ópticas, lo cual resulta erróneo ya que en realidad no son valores constantes, dependen comúnmente de la frecuencia. Normalmente (n, k) son empleadas en problemas de reflexión y transmisión. La parte real ϵ' e imaginaria ϵ'' de ϵ son más apropiadas si queremos considerar mecanismos microscópicos, por eso las ecuaciones para absorción y dispersión por partículas pequeñas comparadas con la longitud de onda son expresadas usando ϵ' y ϵ'' . Sin embargo, (n, k) y (ϵ', ϵ'') no son independientes, están relacionadas por:

$$\epsilon' = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} = n^2 - k^2, \quad \epsilon'' = \frac{\epsilon''}{\epsilon_0} = 2nk, \quad (\text{A.1})$$

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + \epsilon'}{2}}, \quad k = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} - \epsilon'}{2}},$$

donde hemos supuesto que se trata de un material no magnético, es decir, $\mu = \mu_0$.

La función dieléctrica de un material tiene una contribución por transiciones electrónicas interbanda y otra por transiciones intrabanda, suponiendo que dichas contribuciones son aditivas, tenemos [35]:

$$\epsilon = \epsilon_{\text{intra}} + \epsilon_{\text{inter}} \quad (\text{A.2})$$

Los efectos interbanda se deben a transiciones de los electrones, de niveles ocupados de una banda a niveles desocupados de otra, las bandas se encuentran

separadas por una brecha prohibida. Los electrones están ligados por una fuerza restauradora dada por la diferencia de energía entre el estado base y los estados excitados del metal.

Las contribuciones intrabanda vienen de transiciones electrónicas en el nivel de Fermi en bandas que se encuentran casi llenas, o cuando una banda llena se traslapa en energía con una banda vacía. Las transiciones intrabanda generan mecanismos de absorción pero a energías más bajas. En metales, los electrones en el nivel de Fermi son excitados por fotones de muy baja energía, tal que prácticamente pueden considerarse libres. Para estudiar los electrones libres de un metal, Drude propuso como modelo un gas de electrones libres que no colisionan entre sí y que se mueven contra un fondo fijo de iones inmóviles de carga positiva. El modelo de Drude representa bien el comportamiento de los electrones intrabanda:

$$\epsilon_{\text{Drude}} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (\text{A.3})$$

aquí $\omega_p^2 = \eta e^2/m_0\epsilon_0$ donde η es la densidad de electrones libres y m_0 es la masa efectiva del electrón, $\gamma = 1/\tau$ con τ el parámetro que mide el camino libre medio que recorren los electrones de conducción antes de sufrir colisión con el núcleo.

Si se considera sólo el modelo de Drude, se puede modelar bastante bien la función dieléctrica de metales como el aluminio, pero no la de otros metales como la plata, el oro y el cobre. Ello se debe a que en éstos últimos, los efectos provocados por los electrones en transiciones interbanda son considerables en comparación con los de transiciones intrabanda. Los electrones interbanda se encuentran ligados y crean un fondo positivo que apantalla a los electrones libres, como consecuencia, el valor de la frecuencia de plasma se ve reducido. Por ejemplo, el modelo de Drude predice para la plata una frecuencia de plasma de 9.6 eV [35], pero debido a los electrones interbanda, su valor medido se encuentra en 3.9 eV [37].

metal noble	$\hbar\omega_p$ (eV)	$1/\omega_p\tau$
plata	9.6	0.00188
cobre	10.8	0.00225
oro	8.55	0.0126

Tabla A.1: Valores empleados para calcular la función dieléctrica de Drude.

Johnson y Christy [37] a partir de mediciones experimentales de transmisión y reflexión sobre películas delgadas evaporadas al vacío a temperatura ambiente, obtuvieron los valores de (n, k) de la plata, oro y cobre. Ellos probaron la exactitud de sus resultados al comparar con otros trabajos experimentales y con cálculos

teóricos, probando que sus valores medidos representan en buena manera las propiedades en bulto de los tres metales nobles reportados. Nosotros calculamos la parte real e imaginaria de la función dieléctrica ϵ_{exp} a partir de las expresiones en (A.1).

En la fig. (A.1) graficamos la parte real e imaginaria de la función dieléctrica experimental de la plata, oro y cobre en función de la longitud de onda. La contribución debida a los electrones intrabanda, la calculamos usando la ecuación (A.3) y considerando los valores de la frecuencia de plasma y del tiempo de relajación mostrados en la tabla (A.1) [35]. Por último, la contribución debida a los electrones ligados o contribuciones interbanda la obtuvimos simplemente restando a la parte experimental la parte de electrones intrabanda, es decir, $\epsilon_{\text{inter}} = \epsilon_{\text{exp}} - \epsilon_{\text{Drude}}$.

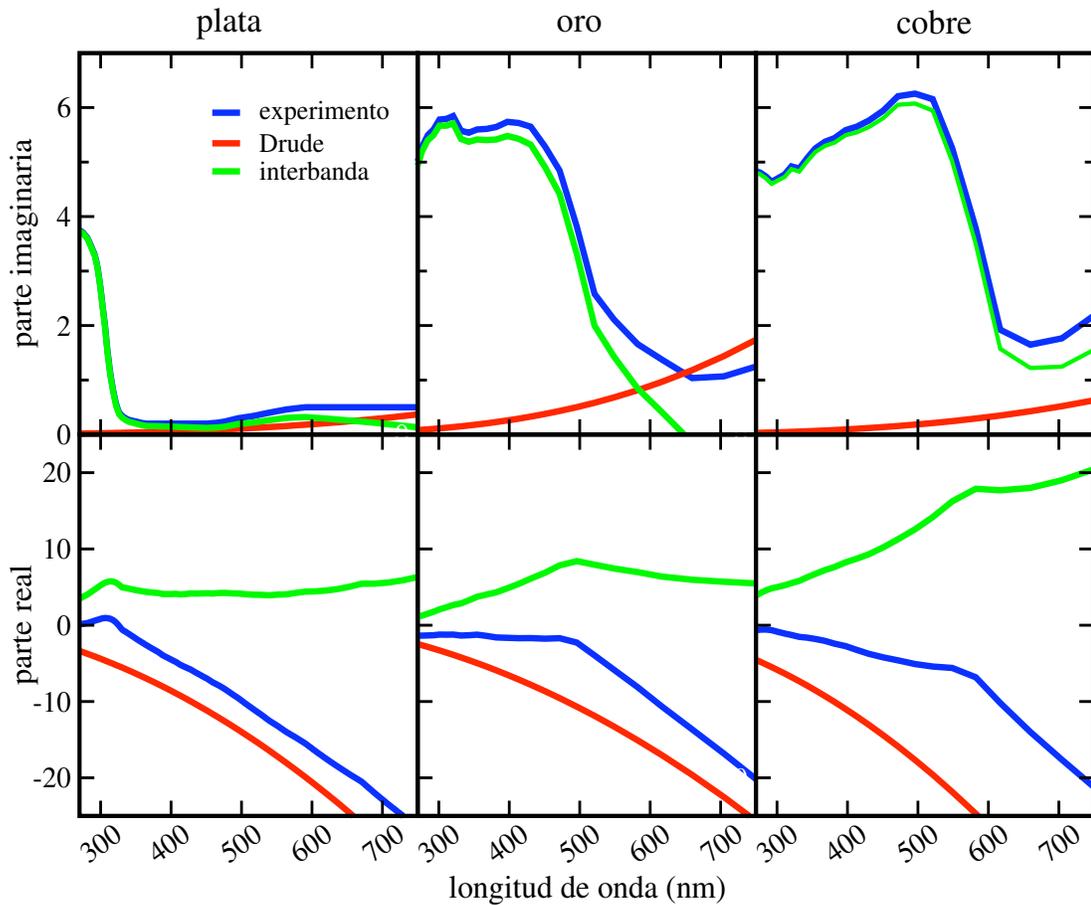


Figura A.1: Contribución de los electrones intrabanda (Drude) e interbanda a la parte real e imaginaria de la función dieléctrica de la plata, oro y cobre.

Para la plata, observamos que la principal contribución de los electrones interbanda a la parte imaginaria de la función dieléctrica, ocurre para longitudes

de onda menores a 325 nm, mientras que para longitudes de onda mayores es casi nula. En lo que respecta a la parte real, las contribuciones interbanda siempre son diferentes de cero y se aprecia un máximo en $\lambda = 315$ nm, mientras que en el intervalo de $\lambda = 350-700$ nm es prácticamente constante. Las transiciones interbanda absorben energía pero no contribuyen a las RPS [73]. Por otro lado, el modelo de Drude se ajusta mejor a la ϵ_{exp} para longitudes mayores.

De la gráfica (A.1), observamos que para el oro y el cobre el modelo de Drude no reproduce ni cercanamente su función dieléctrica. Los efectos interbanda, en el oro y cobre, predominan en la parte imaginaria de la ϵ , sobre todo para longitudes de onda menores a 450 y 550 nm, respectivamente. En cuanto a la parte real de la ϵ , para ambos metales, los efectos inter e intrabanda son igualmente importantes, la contribución interbanda es diferente de cero y con un comportamiento suave pero no constante.

A.1. Nanopartículas esféricas de oro y cobre

Las figuras (A.2) y (A.3) muestran los espectros de absorción y dispersión de nanoesferas de oro y cobre, respectivamente, de diferentes tamaños y en el vacío. Las líneas espectrales fueron calculadas empleando teoría de Mie. Podemos observar que los efectos de dispersión adquieren mayor importancia en las NPs esféricas de gran tamaño. Por otro lado, la fuerte contribución de las transiciones interbanda a la función dieléctrica del oro y el cobre, genera efectos de absorción de gran intensidad que no nos permiten identificar la posición de las RPS dipolar, cuadrupolar, etc. Sabemos que la RPS dipolar ocurre cuando $\epsilon(\lambda) = -2$, condición que se cumple, de los datos experimentales, para el oro en $\lambda \approx 485$ nm y para el cobre en $\lambda \approx 368$ nm. Por ello decimos que los espectros son más complejos, en el sentido de que resulta difícil identificar la posición de las RPS.

APÉNDICE A. FUNCIÓN DIELECTRICA DE METALES NOBLES:
AG, AU Y CU
A.1. NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS DE ORO Y COBRE

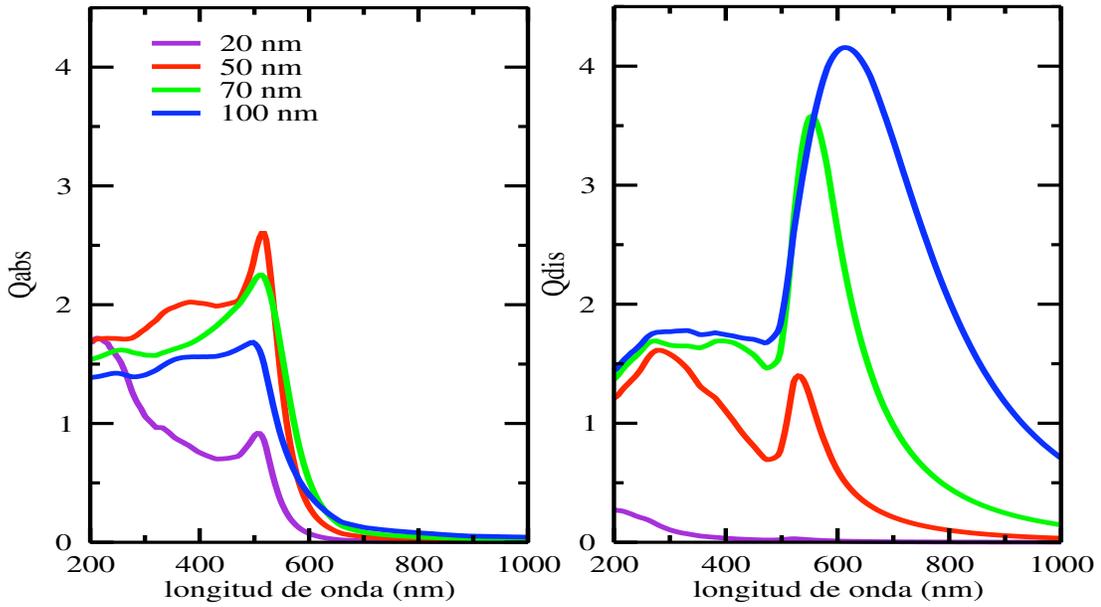


Figura A.2: Absorción y dispersión de nanoesferas de oro en función del radio.

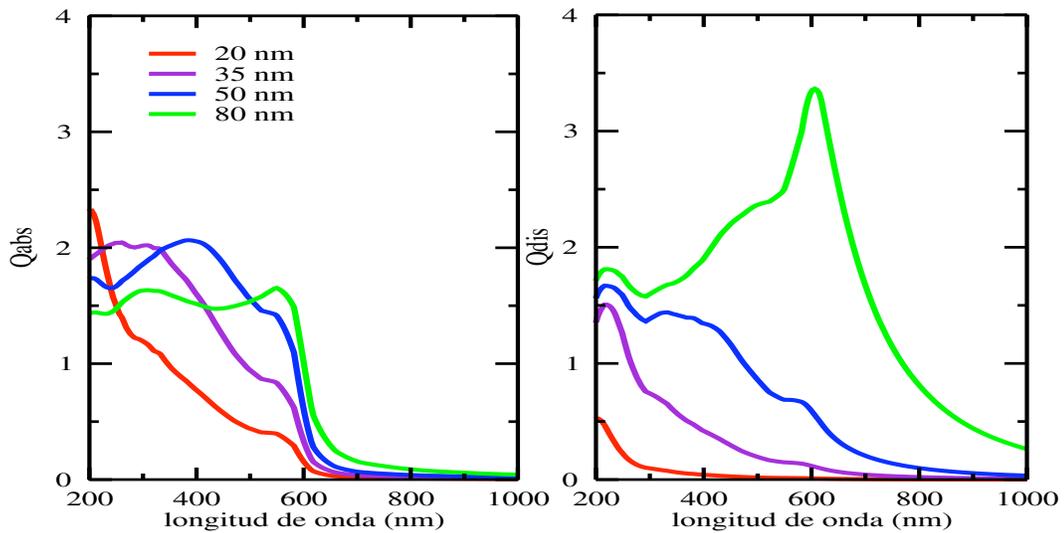


Figura A.3: Absorción y dispersión de nanoesferas de cobre en función del radio.

Apéndice B

Ecuación de dispersión en forma integral

En el presente apéndice hacemos uso de la diada de Green para hallar una expresión, en forma integral, del campo eléctrico dispersado por un objeto [83]. También en base a un ejemplo, damos una interpretación física de los elementos de la diada de Green.

Supongamos una superficie S cubierta con una capa de dipolos normales a ella de densidad $\tau(\mathbf{r})$, de tal manera que tenemos una superficie cargada positivamente por un lado y negativamente por el otro. Cada elemento dS tiene un momento dipolar $\tau \mathbf{u}_n dS$, entonces el potencial en cualquier punto P que no pertenece a la superficie está dado por:

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_S \frac{\tau(\mathbf{r}') \cos \theta'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2} dS' .$$

Por otro lado, el campo eléctrico en el vacío satisface la ecuación vectorial de Helmholtz:

$$-\nabla \times \nabla \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = i\omega\mu_0 \mathbf{J} , \quad (\text{B.1})$$

y la condición de radiación:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} R(\mathbf{u}_R \times \nabla \times \mathbf{E} - ik\mathbf{E}) = 0 .$$

El objetivo es derivar una expresión de $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ en términos de la densidad de corriente $\mathbf{J}(\mathbf{r})$.

Reescribiendo la ecuación (B.1) y aprovechando identidades vectoriales diferenciales tenemos:

$$-\nabla \times \nabla \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = -\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) + \nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} ,$$

o bien,

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla \times \nabla \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} . \quad (\text{B.2})$$

Cualquier vector \mathbf{M} que obedece una ecuación del tipo:

$$\nabla^2 \mathbf{M} + k^2 \mathbf{M} = \mathbf{C},$$

y que además satisface la condición de radiación, tiene una solución bien conocida [83] que se expresa como:

$$\mathbf{M} = -\frac{1}{4\pi} \int_V \mathbf{C}(\mathbf{r}') \frac{\exp^{-ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dV',$$

y reescribiéndola en términos de la diada de Green nos queda que:

$$\mathbf{M} = \int_V \left(-\frac{1}{4\pi} \frac{e^{-ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \mathbf{1} \right) \cdot \mathbf{C}(\mathbf{r}') dV' = \int_V \mathbf{G}(\mathbf{r}|\mathbf{r}') \cdot \mathbf{C}(\mathbf{r}') dV',$$

donde:

$$\mathbf{G}(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = G(\mathbf{r}|\mathbf{r}') \mathbf{1} \quad \text{y} \quad G(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{-ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \quad (\text{B.3})$$

De manera inmediata se puede reemplazar \mathbf{C} por el segundo miembro de la ecuación (B.2) para obtener $\mathbf{E}(\mathbf{r})$. Pero existe un inconveniente, las segundas derivadas de \mathbf{J} están presentes, y esto puede llevar a errores importantes si \mathbf{J} no es conocida con buena exactitud. Sin embargo, no resulta difícil eliminar las segundas derivadas si expresamos \mathbf{E} en términos de los potenciales vectorial y escalar. En el marco de la norma de Lorentz:

$$\mathbf{E} = -i\omega \mathbf{A} - \nabla \phi = -i\omega \mathbf{A} + \frac{1}{i\omega \epsilon_0 \mu_0} \nabla \nabla \cdot \mathbf{A}, \quad (\text{B.4})$$

con los potenciales expresados como:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{r}) &= -\mu_0 \int_V \mathbf{J}(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}|\mathbf{r}') dV', \\ \phi(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{i\omega \epsilon_0 \mu_0} \nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{1}{i\omega \epsilon_0} \int_V \nabla \cdot [G(\mathbf{r}|\mathbf{r}') \mathbf{J}(\mathbf{r}')] dV', \\ &= \frac{1}{i\omega \epsilon_0} \int_V \nabla G(\mathbf{r}|\mathbf{r}') \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}') dV', \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

donde ya no aparece la primera derivada de \mathbf{J} . Entonces de la ecuación (B.4) tenemos que:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega \mu_0 \int_V G(\mathbf{r}|\mathbf{r}') \mathbf{J}(\mathbf{r}') dV' - \frac{1}{i\omega \epsilon_0} \nabla \int_V \nabla G(\mathbf{r}|\mathbf{r}') \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}') dV'. \quad (\text{B.6})$$

Cuando el punto P está fuera del volumen que porta la corriente, las derivadas pueden meterse dentro de la integral sin ningún problema, de tal manera que $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ es igual a:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega \mu_0 \int_V G(\mathbf{r}|\mathbf{r}') \mathbf{J}(\mathbf{r}') dV' - \frac{1}{i\omega \epsilon_0} \int_V \nabla \nabla G(\mathbf{r}|\mathbf{r}') \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}') dV', \quad (\text{B.7})$$

y expresándola en términos de la diada simétrica \mathbf{G}_e^0 queda como:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega\mu_0 \int_V \mathbf{G}_e^0(\mathbf{r}|\mathbf{r}') \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}') dV', \quad (\text{B.8})$$

donde:

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_e^0(\mathbf{r}|\mathbf{r}') &= \left(\mathbf{1} + \frac{1}{k^2} \nabla \nabla \right) G(\mathbf{r}|\mathbf{r}'), \\ &= -\frac{1}{4\pi} \left(\mathbf{1} + \frac{1}{k^2} \nabla \nabla \right) \frac{e^{-ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Así que la ecuación (B.8) corresponde a la forma integral del campo \mathbf{E} expresada en términos de \mathbf{J} , que es lo que buscábamos, y además hemos excluido las derivadas de \mathbf{J} .

Ahora aclararemos un poco como se pueden interpretar los elementos \mathbf{G}_e^0 . Podemos representar a \mathbf{G}_e^0 en términos de vectores fila y columna como:

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_e^0(\mathbf{r}|\mathbf{r}') &= \mathbf{G}_{e,x}^0(\mathbf{r}|\mathbf{r}')\mathbf{u}_x + \mathbf{G}_{e,y}^0(\mathbf{r}|\mathbf{r}')\mathbf{u}_y + \mathbf{G}_{e,z}^0(\mathbf{r}|\mathbf{r}')\mathbf{u}_z, \\ &= \mathbf{u}_x \mathbf{G}_{e,x}^0(\mathbf{r}|\mathbf{r}') + \mathbf{u}_y \mathbf{G}_{e,y}^0(\mathbf{r}|\mathbf{r}') + \mathbf{u}_z \mathbf{G}_{e,z}^0(\mathbf{r}|\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

De (B.9) y (B.10) se sigue que:

$$\mathbf{G}_e^0(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \mathbf{G}_e^0(\mathbf{r}'|\mathbf{r}) = \mathbf{G}_e^0(\mathbf{r}|\mathbf{r}')^T. \quad (\text{B.11})$$

Por otro lado, el campo eléctrico generado por una corriente en dirección z tiene la siguiente forma general:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega\mu_0 \int_V G_{e,z}^0(\mathbf{r}|\mathbf{r}') \mathbf{J}_z(\mathbf{r}') dV', \quad (\text{B.12})$$

aplicando esta fórmula a un pequeño elemento de corriente dirigido en la dirección z y centrado en \mathbf{r}_0 tenemos que la densidad de corriente volumétrica es:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = i\omega P_e \mathbf{u}_z \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0), \quad (\text{B.13})$$

introduciendo el valor de $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ en la ecuación (B.12) nos da:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\omega^2 \mu_0 P_e \mathbf{G}_{e,z}^0(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0), \quad (\text{B.14})$$

por lo tanto, el vector $\mathbf{G}_{e,z}^0$ es proporcional al campo eléctrico de un dipolo orientado en la dirección z . Para reafirmar esto, procedemos a hacer la evaluación explícita de $\mathbf{G}_{e,z}^0$.

Empleando coordenadas esféricas centradas en \mathbf{r}' , y definiendo $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = R$ tenemos que:

$$\begin{aligned}\nabla\nabla G(R) &= \frac{\partial^2 G}{\partial R^2} \mathbf{u}_R \mathbf{u}_R + \frac{1}{R} \frac{\partial G}{\partial R} (\mathbf{u}_\theta \mathbf{u}_\theta + \mathbf{u}_\phi \mathbf{u}_\phi), \\ &= \frac{1}{R} \frac{dG}{dR} \mathbf{1} + \left(\frac{d^2 G}{dR^2} - \frac{1}{R} \frac{dG}{dR} \right) \mathbf{u}_R \mathbf{u}_R, \\ &= \left(\frac{1}{R} \frac{dG}{dR} \right) (\mathbf{1} - \mathbf{u}_R \mathbf{u}_R) + \frac{d^2 G}{dR^2} \mathbf{u}_R \mathbf{u}_R,\end{aligned}\quad (\text{B.15})$$

calculando las derivadas considerando $G(R)$ dada por (B.3) tenemos:

$$\begin{aligned}\frac{1}{R} \frac{dG}{dR} &= \frac{e^{-ikR}}{4\pi R^3} [ikR + 1], \\ \frac{d^2 G}{dR^2} &= \frac{d}{dR} \left(\frac{dG}{dR} \right), \\ &= \frac{1}{4\pi} \frac{d}{dR} \left[e^{-ikR} \left(\frac{ikR + 1}{R^2} \right) \right], \\ &= \frac{1}{4\pi} \left\{ (-ik) e^{-ikR} \left[\frac{ikR + 1}{R^2} \right] + e^{-ikR} \frac{d}{dR} \left[\frac{ikR + 1}{R^2} \right] \right\}, \\ &= \frac{e^{-ikR}}{4\pi R^3} \left\{ (-ikR)(ikR + 1) + \left[\frac{ikR^2 - 2R(ikR + 1)}{R} \right] \right\}, \\ &= \frac{e^{-ikR}}{4\pi R^3} \left\{ k^2 R^2 - 2(ikR + 1) \right\},\end{aligned}$$

insertando las derivadas en (B.15) tenemos:

$$\nabla\nabla \left(-\frac{1}{4\pi} \frac{e^{-ikR}}{R} \right) = \frac{e^{-ikR}}{4\pi R^3} \left[k^2 R^2 \mathbf{u}_R \mathbf{u}_R + (1 + ikR)(\mathbf{1} - 3\mathbf{u}_R \mathbf{u}_R) \right], \quad (\text{B.16})$$

por lo que $G_e^0(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$ queda expresada como:

$$G_e^0(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = G(R) \left\{ \mathbf{1} - \mathbf{u}_R \mathbf{u}_R - \left(\frac{i}{kR} + \frac{1}{k^2 R^2} \right) (\mathbf{1} - 3\mathbf{u}_R \mathbf{u}_R) \right\}. \quad (\text{B.17})$$

El valor de $G_{e,z}^0$ se sigue de manera inmediata de la expresión para $G_e^0(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$ ya que:

$$G_{e,z}^0(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = G_e^0(\mathbf{r}|\mathbf{r}') \cdot \mathbf{u}_z,$$

por lo tanto, de la ec. (B.14):

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\frac{k^2 P_e}{\epsilon_0} G(R) \left\{ \mathbf{u}_z \left(1 - \frac{i}{kR} - \frac{1}{k^2 R^2} \right) + (\cos \theta) \mathbf{u}_R \left(-1 + \frac{3i}{kR} - \frac{3}{k^2 R^2} \right) \right\}. \quad (\text{B.18})$$

Esta expresión es precisamente la del campo eléctrico de un dipolo eléctrico $P_e \mathbf{u}_z$. Por lo tanto, la diada de Green es el resultado de las componentes $G_{e,x}^0$, $G_{e,y}^0$, $G_{e,z}^0$ de los campos producidos por simples dipolos orientados en la dirección x , y y z , respectivamente.

Apéndice C

El método iterativo gradiente conjugado complejo

El método gradiente conjugado (GC) ayuda a resolver el sistema de ecuaciones algebraicas lineales de la forma:

$$\mathbb{A}\vec{x} = \vec{b} \quad (\text{C.1})$$

donde \mathbb{A} es una matriz de $N \times N$ definida positiva, simétrica y real, \vec{x} es el vector columna $N \times 1$ cuyos elementos son las incógnitas, \vec{b} también es un vector columna $N \times 1$ que contiene el lado derecho de la igualdad del sistema de ecuaciones.

Resolver el sistema (C.1) es equivalente a optimizar la funcional $\phi(\vec{x})$ definida como:

$$\phi(\vec{x}) = \frac{1}{2}\vec{x}^t \mathbb{A}\vec{x} - \vec{x}^t \vec{b} \quad (\text{C.2})$$

donde t denota la transpuesta.

Si \mathbb{A} es una matriz real positiva, GC inicia proponiendo como solución: $\vec{x}_0 = 0$. Supongamos que la solución aproximada en el paso $(i - 1)$ es \vec{x}_{i-1} , entonces:

$$\vec{r}_{i-1} = \vec{b} - \mathbb{A}\vec{x}_{i-1}$$

es el llamado residuo en el paso $(i - 1)$. Para el paso cero ocurre que $\vec{r}_0 = \vec{b}$.

La siguiente solución \vec{x}_i , $i = 1, 2, \dots$, está dada por el vector dirección \vec{d}_i :

$$\vec{x}_i = \vec{x}_{i-1} + \alpha_i \vec{d}_i$$

donde α_i es un escalar que denota el movimiento en la dirección de \vec{d}_i . \vec{d}_i y α_i se determinan sustituyendo la nueva solución \vec{x}_i en la funcional $\phi(\vec{x}_i)$ y minimizandola con respecto a α_i , además de usar ciertas propiedades de residuos. El algoritmo de

GC para una matriz definida positiva y real se puede resumir en los siguientes pasos:

$$\vec{x}_0 = 0 \quad (C.3)$$

$$\vec{r}_0 = \vec{b} \quad (C.4)$$

$$\vec{d}_1 = \vec{b} \quad (C.5)$$

$$\alpha_1 = \frac{\vec{r}_0^t \vec{r}_0}{\vec{d}_1^t \mathbb{A} \vec{d}_1} \quad (C.6)$$

$$\vec{x}_1 = \vec{x}_0 + \alpha_1 \vec{d}_1 \quad (C.7)$$

$$\vec{r}_1 = \vec{r}_0 - \alpha_1 \mathbb{A} \vec{d}_1 \quad (C.8)$$

$$(C.9)$$

y para $i > 2$

$$\beta_i = \frac{\vec{r}_{i-1}^t \vec{r}_{i-1}}{\vec{r}_{i-2}^t \vec{r}_{i-2}} \quad (C.10)$$

$$\vec{d}_i = \vec{r}_{i-1} + \beta_i \vec{d}_{i-1} \quad (C.11)$$

$$\alpha_i = \frac{\vec{r}_{i-1}^t \vec{r}_{i-1}}{\vec{d}_i^t \mathbb{A} \vec{d}_i} \quad (C.12)$$

$$\vec{x}_i = \vec{x}_{i-1} + \alpha_i \vec{d}_i \quad (C.13)$$

$$\vec{r}_i = \vec{r}_{i-1} - \alpha_i \mathbb{A} \vec{d}_i \quad (C.14)$$

la iteración se termina cuando el residuo se vuelve muy pequeño.

El número de iteraciones que se requiere para obtener una solución precisa depende de la forma del objeto, del índice de refracción del objeto, del parámetro de tamaño $x \equiv ka_{ef}$ y del valor inicial \vec{x}_0 [51]. La solución "exacta" al problema de dispersión de un arreglo discreto de dipolos la hemos obtenido usando el método iterativo complejo GC hasta que la ecuación $\tilde{\mathbb{A}}\tilde{\mathbf{P}} = \tilde{\mathbf{E}}_{\text{inc}}$ se satisface con alta precisión. En particular, los resultados mostrados en el presente trabajo se han hecho considerando como margen de error:

$$\frac{|\tilde{\mathbb{A}}\tilde{\mathbf{P}} - \tilde{\mathbf{E}}_{\text{inc}}|}{|\tilde{\mathbf{E}}_{\text{inc}}|} < 10^{-5}.$$

La versión de DDSCAT 6.0, empleada en el presente trabajo, permite elegir entre dos algoritmos del método complejo GC, uno propuesto por Petravic y Kuo-Petravic [65] y otro por Cunha y Hopkins. Ambos algoritmos trabajan bien, sin embargo, en la guía de DDSCAT Draine menciona que el algoritmo de Cunha suele ser más rápido que el de Kuo-Petravic, por un factor cercano a dos. Para los cálculos presentados en el presente trabajo de investigación, hemos elegido el uso del algoritmo propuesto por Cunha y Hopkins.

El método CG requiere de multiplicaciones matriz-vector de la forma $\mathbb{A}\vec{x}$ y $\mathbb{A}^\dagger\vec{x}$. Dado que los dipolos están localizados en una red cúbica, DDSCAT usa la transformada rápida de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés) [61] para evaluar estos productos. Los dipolos son etiquetados como $\vec{i} \equiv (i_x, i_y, i_z)$, $\vec{r}_i \equiv (i_x d, i_y d, i_z d) + \vec{r}_0$, donde d es el espaciamiento de la red e $i_x \in \{1, 2, \dots, N_x\}$, $i_y \in \{1, 2, \dots, N_y\}$, $i_z \in \{1, 2, \dots, N_z\}$ y $N_L \equiv N_x N_y N_z$ es el número de sitios de la red en un volumen rectangular que contiene los N sitios ocupados. La evaluación de $\mathbb{A}\vec{x}$ requiere del orden de $O(N^2)$ operaciones, pero con N_x, N_y y N_z altamente factorizables, la transformada de Fourier sólo requiere de $O(N_L \ln N_L)$ operaciones usando FFT.

Estas son otras ventajas de FFT:

- El uso de FFT no está limitado a objetos sólidos homogéneos, ya que \mathbb{A}_{ij} no depende de las polarizabilidades α_i .
- El método no está limitado a objetos de formas rectangulares o tipo ladrillos: formas arbitrarias pueden ser estudiadas representando por cero las polarizaciones en sitios de la red que se encuentran fuera de su frontera antes de evaluar \vec{p} .
- La evaluación de $\mathbb{A}\vec{x}$ con FFT es exacta, y dado que requiere menos operaciones por sitio de la red, es menos sensible a errores de redondeo que la evaluación directa.

Apéndice D

Grupos de simetría

El concepto de simetría juega un papel relevante en la física. La simetría es una de las características más importantes de un objeto físico, y en muchos casos tiene un efecto decisivo sobre el comportamiento del objeto. La simetría de un cuerpo se describe dando el conjunto, de todas las transformaciones de coordenadas de las partes de un cuerpo que producen una figura que es indistinguible de la original. Por ejemplo, supongamos los ejes de un sistema cartesiano fijos en el centro de un cubo descrito por los vértices a, b, c, d, e, f, g y h , tal como se aprecia en b) de la fig. (D.1). Luego, si cambiamos los signos de las coordenadas de cada punto del cubo (x_i, y_i, z_i) por $(-x_i, -y_i, -z_i)$, la figura resultante, mostrada en a), es geoméricamente idéntica a la original. La operación se define como una inversión en el origen, y se designa por la letra i . Si sólo se invierten los signos de las coordenadas z_i del cubo, entonces se obtiene d). La operación se conoce como una reflexión en el plano xy y se denota por el símbolo $\sigma(xy)$. Similarmente, las operaciones de reflexión $\sigma(yz)$ y $\sigma(xz)$ se pueden dar en los planos yz y xz para dar e) y f), respectivamente.

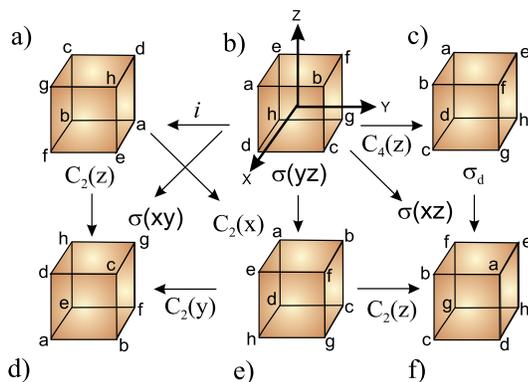


Figura D.1: Operaciones de simetría sobre un cubo.

Otra operación de simetría es la rotación del cubo en 90° alrededor de uno de

los ejes; cuando la rotación es en torno al eje z resulta el cubo c), la operación se denota como $C_4(z)$. Las rotaciones $C_4(x)$ y $C_4(y)$ también son posibles y cada rotación se puede realizar en sentido igual o contrario a las manecillas del reloj. Existen otras operaciones de simetría que se pueden realizar en el cubo, tales como $C_2(x)$, $C_2(y)$ y $C_2(z)$ que corresponden a rotaciones de 180° alrededor de los ejes cartesianos, rotaciones de 120° en torno a los ejes diagonales que pasan a través de esquinas opuestas (C_3); rotaciones de 180° alrededor de los ejes que pasan a través de puntos medios de bordes opuestos (C_2); y reflexiones en planos diagonales que contienen bordes opuestos del cubo.

Si aplicamos al cubo dos operaciones de simetría de manera sucesiva, podemos obtener el mismo resultado que alguna otra operación simple. Por ejemplo, la reflexión $\sigma(xy)$ convierte b) en d). La misma configuración también se realiza con una inversión, dando a), seguida por una rotación $C_2(z)$. Lo cual se escribe simbólicamente como:

$$\sigma(xy) = C_2(z)i,$$

también se tiene que:

$$\begin{aligned}\sigma(xy) &= C_2(y)\sigma(yz), \\ \sigma(xz) &= C_2(z)\sigma(yz),\end{aligned}$$

de ésta manera las reglas de combinación, esto es, las relaciones de multiplicación, se determinan para todos los pares de operaciones de simetría del cubo.

Las propiedades de simetría de un cuerpo envuelven dos conceptos diferentes. Primero, debe poseer ciertos *elementos de simetría*: planos, ejes o puntos; y segundo, dados éstos elementos, las *operaciones de simetría* que se logran realizar respecto de ellos. Así que, el centro de un cubo es un centro de simetría, y la inversión se lleva a cabo en torno a ese punto. Se emplea el mismo símbolo para denotar un elemento o una operación de simetría. A continuación describimos las principales operaciones y elementos de simetría.

Un objeto sólido tiene un *eje de simetría de rotación*, de orden n , si permanece invariable ante una rotación en un ángulo $2\pi/n$ alrededor de un eje, donde n es cualquier entero, $n = 1, 2, 3, 4, \dots$, el eje comúnmente se denota por el símbolo C_n . Cuando $n = 1$, el ángulo de rotación es 2π (o 0°) lo cual corresponde simplemente a la transformación unitaria E y representa la ausencia de simetría rotacional. Si un objeto tiene un eje de simetría de orden 3, ello significa que el objeto permanece invariable al sufrir una rotación de 120 o de 240 grados. Un eje de orden ∞ se representa como C_∞ , significa que la rotación es en un ángulo infinitesimalmente pequeño, por lo que para cualquier ángulo arbitrario, la figura queda invariante. Un círculo tiene un eje C_∞ que pasa a través de su centro formando un ángulo recto con su plano. Una esfera tiene un número infinito de ejes de orden infinito (∞C_∞)

que coinciden con sus diámetros.

La notación C_n^2, C_n^3, \dots se emplea para señalar rotaciones $2(2\pi)/n, 3(2\pi)/n, \dots$, de tal manera que $C_n^n = E$. Si la rotación C_4 (de 90°) se realiza dos veces, es equivalente a una rotación C_2 (de 180°), y escribimos $C_4^2 = C_2$. En general, si m es un entero, $C_n^m = C_{n/m}$ y el eje C_n coincide con el eje $C_{n/m}$. Si la rotación es en un ángulo negativo se denota como C_n^{-1} y se conoce como *operación inversa*, de tal manera que $C_n^{-1}C_n = E$.

Un objeto tiene un *plano de simetría* si se mantiene invariable ante una reflexión en ese plano, se denota por σ . Una reflexión significa que para cada punto P del objeto, hay otro punto P' que se encuentra sobre la perpendicular de P al plano y a la misma distancia del otro lado del plano. Se cumple $\sigma^2 = E$. Existen algunas reflexiones de interés, σ_h indica una reflexión en un plano horizontal que es perpendicular al eje principal de rotación (el eje con el n más grande). σ_v indica una reflexión en un plano vertical que contiene al eje principal. Por último σ_d es un caso especial de σ_v , el plano vertical bisecta el ángulo entre los dos ejes de grado dos perpendiculares al eje de simetría. Un cuadrado tiene 5 planos de simetría, uno de ellos es el plano en el cual se encuentra el cuadrado, un rectángulo tiene 3 planos de simetría. El plano del círculo es un plano de simetría y también tiene un número infinito de planos de simetría perpendiculares al plano del círculo y que pasan por su centro de simetría.

Además de la reflexión en un plano, podemos definir la *reflexión en un punto*, dando un nuevo elemento de simetría, un *centro de simetría* o *centro de inversión*, denotado por i . Si un objeto tiene un centro de simetría en un punto i , cada punto P corresponde a otro punto P' que se encuentra sobre la línea que une P con i y a la misma distancia sobre el otro lado de i . El círculo, la elipse, el cuadrado, el rectángulo y la esfera poseen centro de simetría.

Finalmente, hay un elemento de simetría llamado *eje de rotación-reflexión* de orden n , denotado por S_n . Un objeto posee éste elemento de simetría si permanece invariable frente a una rotación, en un ángulo $2\pi/n$ alrededor de un eje, seguido por una reflexión en un plano perpendicular a ese eje. S_n también se conoce como una rotación impropia, $S_2=i$, $S_n=C_n\sigma_h=\sigma_hC_n$ y también $i\sigma_h=C_2, iC_2=\sigma_h$. Observemos que σ_h y C_n conmutan, otras operaciones que igualmente conmutan son dos rotaciones alrededor del mismo eje, dos reflexiones en planos perpendiculares, y dos rotaciones en un ángulo π alrededor de ejes perpendiculares. En particular, un eje de reflexión-rotación de orden 2 es equivalente a un centro de simetría en el punto donde el eje se encuentra con el plano de reflexión. Así que S_2 no es un nuevo elemento de simetría.

Para un cuerpo de extensión finita, tal como una molécula o la forma macroscópi-

ca de un mineral, todas sus transformaciones de simetría deben dejar al menos un punto fijo del cuerpo, es decir, todos los ejes de rotación y todos los planos de reflexión deben intersectarse, al menos, en un punto. Los grupos de simetría de cuerpos finitos son llamados *grupos puntuales*, y todas las operaciones posibles de simetría para grupos puntuales pueden representarse como una combinación de:

- a) una rotación a través de un ángulo definido sobre un eje y
- b) una reflexión en algún plano.

El título de un grupo implica que ciertas operaciones, con sus elementos de simetría correspondientes, son posibles, aunque cada grupo completo puede incluir otras operaciones. Por ejemplo, en el grupo puntual C_{2h} las operaciones C_2 y σ_h están presentes, pero también es posible una inversión ya que $i = C_2\sigma_h$. Por lo tanto, una molécula que pertenece al grupo puntual C_{2h} debe poseer los tres elementos de simetría C_2, σ_h e i . Además todas las moléculas tienen el elemento y el operador identidad E .

Para denotar a los grupos puntuales comúnmente encontrados, empleamos la notación de Schönflies: \mathcal{C} (cíclico), \mathcal{D} (diedral), \mathcal{O} (octaedral), \mathcal{T} (tetraedral) e \mathcal{I} (icosaedral).

I Grupos que tienen un sólo eje de rotación de orden n : \mathcal{C}_n

- \mathcal{C}_n ; n rotaciones alrededor de un eje de simetría de orden n ; los elementos son $C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}, C_n^n$; el grupo \mathcal{C} es Abelian.
- \mathcal{C}_{nv} ; n rotaciones alrededor de un eje de simetría de orden n y n reflexiones σ_v en planos verticales intersectando en ángulos π/n . \mathcal{C}_{3v} contiene los elementos $E, C_3, C_3^2, 3\sigma_v$ y el ángulo entre planos de reflexión es $\pi/3$.
- \mathcal{C}_{nh} ; n rotaciones alrededor de un eje de simetría de orden n y n operaciones reflexión-rotación del tipo $C_n^k\sigma_h$, con $k = 1, \dots, n$. \mathcal{C}_{3h} contiene los elementos $E, C_3, C_3^2, \sigma_h, C_3\sigma_h (= S_3), C_3^2\sigma_h (= S_3^5)$. \mathcal{C}_{nh} es Abelian.
- \mathcal{S}_{2n} ; Sólo requiere de un eje reflexión-rotación S_{2n} y considera $2n$ reflexiones de rotación. \mathcal{S}_6 contiene los elementos $E, C_3(S_6^2), C_3^2(S_6^4), i(S_6^3), S_6, S_6^5$. El grupo \mathcal{S}_n con n impar es el mismo que \mathcal{C}_{nh} . Ocurre que $\mathcal{S}_2 = i$, por lo que el grupo \mathcal{S}_2 es también llamado \mathcal{C}_i y contiene los elementos E e i .

II Grupos que tienen más de un eje de rotación

- \mathcal{D}_n ; (grupos diedrales). Estos grupos tienen un eje de rotación C_n de orden n , el cual es el eje principal, más n ejes de rotación C_2 perpendiculares al eje C_n . La simetría del eje principal requiere que los ejes C_2 se intersecten entre sí en ángulos de $180/n$. Incluyendo la rotación E los grupos diedrales contiene $2n$ elementos. El grupo \mathcal{D}_1 es el mismo que \mathcal{C}_2 . \mathcal{D}_2 , también llamado grupo

\mathcal{V} , tiene tres ejes C_2 mutuamente perpendiculares. \mathcal{D}_3 contiene 6 elementos: $E, 2C_3$ y $3C_2$.

- \mathcal{D}_{nd} ; consta de $4n$ elementos: $2n$ elementos del grupo \mathcal{D}_n y $2n$ elementos obtenidos de multiplicar cada elemento \mathcal{D}_n por σ_d . \mathcal{D}_{3d} contiene $E, 2S_6, 2C_3, i, 3C_2, 3\sigma_d$. Los planos reflexión σ_d bisectan los ángulos entre los ejes horizontales C_2 . El grupo \mathcal{D}_{1d} no existe, ya que no hay un ángulo posible entre ejes que un plano σ_d pueda bisectar.
- \mathcal{D}_{nh} ; compuesto por $4n$ elementos: $2n$ elementos del grupo \mathcal{D}_n y $2n$ elementos obtenidos de multiplicar cada elemento \mathcal{D}_n por σ_h . Son generados a partir de los elementos de simetría de los grupos \mathcal{D}_n haciendo que el plano de los ejes C_2 también sea un plano σ_h . Ello produce n planos verticales σ_v adicionales, cada uno contiene el eje principal y uno de los ejes C_2 . \mathcal{D}_{1h} es el mismo que \mathcal{C}_{2v} . \mathcal{D}_{3h} posee $E, \sigma_h, 2C_3, 2S_3, 3C_2, 3\sigma_v$. El decaedro pertenece al grupo \mathcal{D}_{5h} que consta de 20 elementos: E, C_5 -eje que pasa por el centro de la base pentagonal uniendo los vértices opuestos, $5C_2$ -cinco ejes que pertenecen al plano de la base pentagonal, se intersectan en el centro de simetría i formando ángulos de 72° , σ_h - coincide con el plano de la base pentagonal, los demás elementos resultan de multiplicar los anteriores por σ_h : $S_5, 5S_2, 5\sigma_v$.
- \mathcal{T}_d ; es el grupo al cual pertenece el tetraedro regular. Los elementos de simetría son tres ejes C_2 -unen el centro de bordes opuestos y son perpendiculares entre sí, cuatro ejes C_3 -unen un vértice y el centro de la cara opuesta, y seis planos de reflexión σ_d . Cada plano de reflexión contiene dos de los ejes C_3 , tal como se muestra en la fig. (D.2). Cada uno de los ejes C_2 es también un eje S_4 . El grupo \mathcal{T}_d exhibe todas las simetrías del tetraedro y consta de 24 elementos que son $E; C_3, 8C_3^2; S_4, 6S_4^3; S_4^2 = 3C_2; 6\sigma_d$.
- \mathcal{T} ; se compone sólo de las operaciones de rotación de \mathcal{T}_d , es decir, sólo se requieren los elementos E , tres ejes C_2 y cuatro ejes C_3 . Los cuatro ejes C_3 unen los vértices del tetraedro con la cara opuesta. Las rotaciones alrededor de uno de estos ejes trae a los otros tres en coincidencia, así que los cuatro ejes son equivalentes, pero se dividen en dos clases: $4C_3$ y $4C_3^2$. Los tres ejes C_2 unen los puntos medios de bordes opuestos. Por lo tanto, el grupo tetraedral \mathcal{T} tiene 12 elementos en 4 clases: $E; 3C_2; 4C_3; 4C_3^2$.
- \mathcal{T}_h ; posee los elementos de \mathcal{T} más aquellos obtenidos de la multiplicación con el operador de inversión i . Los 24 elementos son $E, 3C_2, 4C_3, 4C_3^2, i, 3\sigma_h, 4iC_3$, y $4S_6$.
- \mathcal{O} ; Es el grupo de simetría de rotaciones propias del cubo. Los elementos de simetría de un cubo son tres ejes C_4 -unen los centros de caras opuestas, cuatro ejes C_3 -diagonales espaciales, seis ejes C_2 -unen los puntos medios de bordes opuestos, un centro de simetría y nueve planos de reflexión; algunos

APÉNDICE D. GRUPOS DE SIMETRÍA

elementos se muestran en la fig. (D.2). Tiene 24 elementos en cinco clases: E ; $6C_2$; $8C_3^2$; $6C_4^3$ y $3C_4^2$.

- \mathcal{O}_h ; Contiene los elementos de \mathcal{O} más aquellos obtenidos de la multiplicación por i , es el grupo completo de las transformaciones de simetría de un cubo y de un octaedro regular. Los 48 elementos son: E ; $6C_2$; $8C_3^2$; $6C_4^3$; $3C_4^2$; i ; $6\sigma_v$; $8S_6^5$; $6C_4^3\sigma_h$; $3\sigma_h$.
- \mathcal{I} ; El grupo icosaedro es el grupo de 60 rotaciones alrededor del eje de simetría de un icosaedro, consta de seis ejes C_5 -las rectas que unen los vértices opuestos, 10 ejes C_3 -las rectas que unen los baricentros de cada par de caras opuestas, y 15 ejes C_2 -las rectas que unen los centros de caras opuestas.
- \mathcal{I}_h ; Es el grupo completo de simetrías del icosaedro, consiste de los elementos del grupo \mathcal{I} multiplicados por la operación de inversión i .

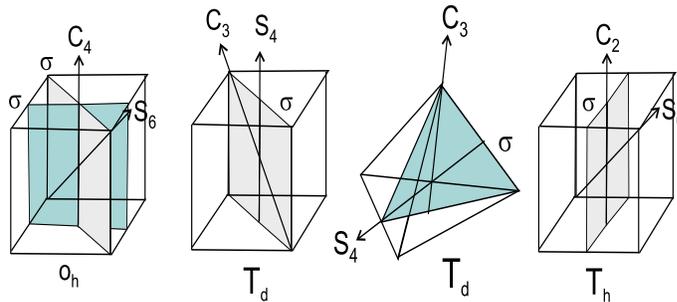


Figura D.2: Algunos ejes y planos de simetría del grupo \mathcal{O}_h , \mathcal{I}_d y \mathcal{I}_h .

Apéndice E

Algoritmo para la generación del blanco

Para el cálculo de la respuesta óptica de cualquier morfología es necesario indicarle al código DDSCAT el nombre del archivo que contiene las coordenadas (x, y, z) del número total de dipolos que se encuentran arreglados en una red cúbica y que reproducen la morfología deseada.

La idea general para el algoritmo que calcula las coordenadas de un arreglo de N dipolos consiste en unos puntos sencillos, partimos primero de la generación de un arreglo de N puntos colocados en una malla cúbica de longitud l y centrada en el origen, luego tenemos que dar la ecuación de los planos que limitan la geometría de interés, una vez que se tiene la ecuación de cada plano tomamos cada punto de la malla y vemos que satisfaga la condición de pertenecer al plano o encontrarse debajo de él, si el punto satisface cualquiera de éstas dos condiciones es guardado en un archivo, sino simplemente es desechado, de esta manera es como conseguimos el arreglo de N puntos que reproducen la morfología deseada.

Sólo hay que recordar que para obtener la ecuación de un plano necesitamos de un mínimo de tres puntos que pertenezcan a él, así podemos calcular la normal al plano. En nuestro caso, los tres puntos de cada plano eran tomados de los vértices de cada geometría.

Para ejemplificar lo anterior, a continuación hemos incluido el programa que genera un octaedro regular.

```
C23456789
```

```
PROGRAM OCTAEDRO
```

```
C CREA EL ARREGLO DE DIPOLOS PARA UNA RED CUBICA, FORMANDO UN OCTAEDRO
```

APÉNDICE E. ALGORITMO PARA LA GENERACIÓN DEL BLANCO

C ARREGLO QUE POSTERIORMENTE SE EMPLEA EN DDSCAT

```
parameter(mxnat=12500000)
parameter(nnor=8)
REAL*8 AL,X,Y,Z,DNX,DNY,DNZ,Sn
INTEGER IX,IY,IZ,IXYZ,NAT,mxnat,Nlong
DIMENSION IXYZ(mxnat,3)
DIMENSION DNX(nnor),DNY(nnor),DNZ(Nnor)

write(*,*)'long. cubo'
read(*,*)Al
                                !LONGITUD DEL CUBO

OPEN(UNIT=1,FILE='octaedro.dat')

if (AL.le.0) goto 50
  IF (AL.gt.0) write(*,*) 'longitud del cubo=',AL

  Nlong=INT(AL) !numero de puntos de la malla cubica a lo largo de cada eje
  write(*,*)Nlong
```

C COORDENADAS DE LAS NORMALES DEL OCTAEDRO, LAS CARAS DEL OCTAEDRO SON PLANOS 111

```
DNX(1)=1.d0/sqrt(3.)
DNY(1)=1.d0/sqrt(3.)
DNZ(1)=1.d0/sqrt(3.)

DNX(2)=-1.d0/sqrt(3.)
DNY(2)=1.d0/sqrt(3.)
DNZ(2)=1.d0/sqrt(3.)

DNX(3)=-1.d0/sqrt(3.)
DNY(3)=-1.d0/sqrt(3.)
DNZ(3)=1.d0/sqrt(3.)

DNX(4)=1.d0/sqrt(3.)
DNY(4)=-1.d0/sqrt(3.)
DNZ(4)=1.d0/sqrt(3.)

DNX(5)=1.d0/sqrt(3.)
DNY(5)=1.d0/sqrt(3.)
DNZ(5)=-1.d0/sqrt(3.)
```

APÉNDICE E. ALGORITMO PARA LA GENERACIÓN DEL
BLANCO

```
DNX(6)=-1.d0/sqrt(3.)  
DNY(6)=1.d0/sqrt(3.)  
DNZ(6)=-1.d0/sqrt(3.)
```

```
DNX(7)=-1.d0/sqrt(3.)  
DNY(7)=-1.d0/sqrt(3.)  
DNZ(7)=-1.d0/sqrt(3.)
```

```
DNX(8)=1.d0/sqrt(3.)  
DNY(8)=-1.d0/sqrt(3.)  
DNZ(8)=-1.d0/sqrt(3.)
```

```
NAT=0
```

```
!Sn vector en la direccion (111)/sqrt(3),distancia del CM  
! al plano
```

```
Sn=(Nlong+1)/6.d0  
write(*,*)'Sn',Sn  
write(*,*)'nlong/2',Nlong/2.
```

```
C CON IZ,IY,IX SE GENERA EL ARREGLO DE PUNTOS EN LA MALLA
```

```
DO 80 IZ=0,Nlong
```

```
    Z=IZ
```

```
DO 10 IY=0,Nlong  
    Y=IY
```

```
    DO IX=0,Nlong
```

```
        NAT=NAT+1
```

```
            X=IX
```

```
C SE VE SI EL PUNTO IX,IY,IZ SATISFACE LA ECUACION DE LOS OCHO PLANOS QUE  
C LIMITAN AL OCTAEDRO.
```

```
c            write(*,*)'real',Sn  
            If (((x-Sn-Nlong/2.)*DNX(1)+(y-Sn-Nlong/2.)*DNY(1)+  
                *(z-Sn-Nlong/2.)*DNZ(1).le.0).and.((x+Sn-Nlong/2.)*DNX(2)  
                *+(y-Sn-Nlong/2.)*DNY(2)  
                *+(z-Sn-Nlong/2.)*DNZ(2).le.0).and.
```

APÉNDICE E. ALGORITMO PARA LA GENERACIÓN DEL
BLANCO

```

* ((x+Sn-Nlong/2.)*DNX(3)+(y+Sn-Nlong/2.)*DNY(3)+
* (z-Sn-Nlong/2.)*DNZ(3).le.0).and.
*((x-Sn-Nlong/2.)*DNX(4)+(y+Sn-Nlong/2.)*DNY(4)+
* (z-Sn-Nlong/2.)*DNZ(4).le.0)
* .and.
*((x-Sn-Nlong/2.)*DNX(5)+(y-Sn-Nlong/2.)*DNY(5)+
* (z+Sn-Nlong/2.)*DNZ(5).le.0)
*.and.
*((x+Sn-Nlong/2.)*DNX(6)+(y-Sn-Nlong/2.)*DNY(6)+
* (z+Sn-Nlong/2.)*DNZ(6).le.0)
* .and.
*((x+Sn-Nlong/2.)*DNX(7)+(y+Sn-Nlong/2.)*DNY(7)+
* (z+Sn-Nlong/2.)*DNZ(7).le.0)
* .and.
*((x-Sn-Nlong/2.)*DNX(8)+(y+Sn-Nlong/2.)*DNY(8)
* +(z+Sn-Nlong/2.)*DNZ(8).le.0))
*   IXYZ(NAT,1)=INT(X)

```

```

   If (((x-Sn-Nlong/2.)*DNX(1)+(y-Sn-Nlong/2.)*DNY(1)+
* (z-Sn-Nlong/2.)*DNZ(1).gt.0).or.((x+Sn-Nlong/2.)*DNX(2)
* +(y-Sn-Nlong/2.)*DNY(2)
* +(z-Sn-Nlong/2.)*DNZ(2).gt.0).or.
* ((x+Sn-Nlong/2.)*DNX(3)+(y+Sn-Nlong/2.)*DNY(3)
* +(z-Sn-Nlong/2.)*DNZ(3).gt.0).or.
* ((x-Sn-Nlong/2.)*DNX(4)+(y+Sn-Nlong/2.)*DNY(4)
* +(z-Sn-Nlong/2.)*DNZ(4).gt.0)
* .or.
*((x-Sn-Nlong/2.)*DNX(5)+(y-Sn-Nlong/2.)*DNY(5)+
* (z+Sn-Nlong/2.)*DNZ(5).gt.0)
* .or.
*((x+Sn-Nlong/2.)*DNX(6)+(y-Sn-Nlong/2.)*DNY(6)+
* (z+Sn-Nlong/2.)*DNZ(6).gt.0)
* .or.
*((x+Sn-Nlong/2.)*DNX(7)+(y+Sn-Nlong/2.)*DNY(7)+
* (z+Sn-Nlong/2.)*DNZ(7).gt.0)
* .or.
*((x-Sn-Nlong/2.)*DNX(8)+(y+Sn-Nlong/2.)*DNY(8)
* +(z+Sn-Nlong/2.)*DNZ(8).gt.0))
*   goto 20

```

C SI EL PUNTO SATIFACE ESTAR SOBRE ALGUNO DE LOS OCHO PLANOS QUE FORMAN AL OCTAEDRO,
C O PERTENECE AL INTERIOR DEL OCTAEDRO, SE GUARDA.

```

   If (IX.ne.IXYZ(nat,1)) write(*,*)'IX',IX,'IXYZ',IXYZ(nat,1)

```

APÉNDICE E. ALGORITMO PARA LA GENERACIÓN DEL
BLANCO

```
IXYZ(NAT,3)=INT(Z)
IXYZ(NAT,2)=INT(Y)

WRITE(1,*) IXYZ(NAT,1),IXYZ(NAT,2),IXYZ(nat,3)

20      end do

10      CONTINUE
80      CONTINUE

50      STOP

END
```

Apéndice F

Publicaciones

Al momento del término de la escritura de la tesis cuento con dos artículos publicados, otro aceptado y en proceso de impresión y dos más en preparación.

- *Optical Absorbance of Colloidal Suspensions of Silver Polyhedral Nanoparticles*,
A. L. González, C. Noguez, G. P. Ortiz and G. Rodríguez-Gattorno,
J. Phys. Chem. B. **109** 17512-17517 (2005).
- *Influence of Morphology on the Optical Properties of Metal Nanoparticles*,
A. L. González and C. Noguez
J. Comput. Theor. Nanosci. **4** 231-238 (2007).
- *Optical Properties of Silver Nanoparticles*,
A. L. González and C. Noguez
Physica Status Solidi (C) (2007), en impresión.
- *Optical Properties of Elongated Metallic Nanoparticles*,
A. L. González, A. Reyes-Esqueda and C. Noguez
En preparación (2007). Los resultados que presente en la tercera sección del capítulo 4, sobre NPs anisotrópicas de plata, oro y cobre, serán reportados en el artículo.
- *título pendiente*
A. L. González and C. Noguez
La idea es hacer una predicción de la posición de las RPS que caracterizan cada morfología para cualquier material usando la representación espectral.

Bibliografía

- [1] F. Gonella and P. Mazzoldi. *Handbook of nanostructured material and nanotechnology*. H. S. Nalwa, New York, 2000.
- [2] G. Mie. Beitrage zur optik truber medien speziel kolloidalen metallosungen. *Ann. Phys*, 330:377–445, 1908.
- [3] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Rev.*, 105:1025–1102, 2005.
- [4] S. Link and M. A. El-Sayed. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 103:4212–4217, 1999.
- [5] G. Rodríguez-Gattorno, D. Díaz, L. Rendón, and G. O. Hernández-Segura. Metallic nanoparticles from spontaneous reduction of silver(I) in DMSO. interaction between nitric oxide an silver nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 106:2482–2487, 2002.
- [6] A. Oliver, J. A. Reyes-Esqueda, J. C. Cheang-Wong, C. E. Román-Velázquez, A. Crespo-Sosa, L. Rodríguez-Fernández, J. A. Seman, and C. Noguez. Controlled anisotropic deformation of Ag nanoparticles by Si ion irradiation. *Phys. Rev. B*, 74:245425, 2006.
- [7] K. L. Kelly, A. A. Lazarides, and G. C. Schatz. Computational electromagnetics of metal nanoparticles and their aggregates. *Computing in science and engineering*, 3:67–73, 2001.
- [8] A. Hilger, M. Tenfelde, and U. Kreibig. Silver nanoparticles deposited on dielectric surfaces. *Applied physics B*, 73:361–372, 2001.
- [9] E. Hutter and J. H. Fendler. Exploitation of localized surface plasmon resonance. *Advanced Materials*, 16(19):1685–1706, 2004.
- [10] D. A. Stuart, A. J. Haes, C. R. Yonzon, E. M. Hicks, and R. P. Van Duyne. Biological applications of localised surface plasmonic phenomenae. *IEE-Proc Nanobiotechnol.*, 152(1):13–32, 2005.

- [11] J. Lakowicz. Plasmonics in biology and plasmon-controlled fluorescence. *Plasmonics*, 1:5–33, 2006.
- [12] A. Wei. Designing plasmonic nanomaterials as sensors of biochemical transport. *e-J. of Surf. Sci. and Nanotech.*, 4:9–18, 2006.
- [13] X. Huang, I. H. El-Sayed, W. Qian, and M. A. El-Sayed. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods. *J. Am. Chem. Soc.*, 128:2115–2120, 2006.
- [14] A. L. González, G. P. Ortiz, G. Rodriguez-Gattorno, and C. Noguez. Optical properties of colloidal silver nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 109:17512–17517, 2005.
- [15] Y. Sun and Y. Xia. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science*, 298:2176–2179, 2002.
- [16] B. J. Wiley, S. H. Im, Z.-Y. Li, J. McLellan, A. Siekkinen, and Y. Xia. Maneuvering the surface plasmon resonance of silver nanostructures through shape-controlled synthesis. *J. Phys. Chem. B*, 110:15666–15675, 2006.
- [17] A. Tao, P. Sinsermsuksakul, and P. Yang. Polyhedral silver nanoparticles with distinct scattering signatures. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45:4597–4601, 2006.
- [18] F. Baletto and R. Ferrando. Crossover among structural motifs in transition and noble metal clusters. *Journal of Chemical Physics*, 116(9):3856–3863, 2002.
- [19] F. Baletto and R. Ferrando. Structural properties of nanoclusters: energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Review of Modern Physics*, 77:371–423, 2005.
- [20] M. J. Yacamán, J. A. Ascencio, H. B. Liu, and J. Gardea-Torresdey. Structure shape and stability of nanometric sized particles. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 19(4):1091–1103, 2001.
- [21] L.N. Colleen, L. Hongwei, and J. H. Hafner. Optical properties of star-shaped gold nanoparticles. *Nano Letters*, 6(4):683–688, 2006.
- [22] G. Wei, H. Zhou, Z. Liu, Y. Song, L. Wang, L. Sun, and Z. Li. One-step synthesis of silver nanoparticles, nanorods and nanowires on the surface of DNA network. *J. Phys. Chem. B*, 109:8738–8743, 2005.
- [23] M. Suzuki, W. Maekita, K. Kishimoto, S. Teramura, K. Nakajima, K. Kimura, and Y. Taga. Direct formation of arrays of prolate Ag nanoparticles by dynamic oblique deposition. *Jap. J. of Appl. Phys.*, 44(5):193–195, 2005.
- [24] X. Xu and M. B. Cortie. Shape change and color gamut in gold nanorods, dumbbells and dog bones. *Adv. Funct. Mater.*, 6:2170–2176, 2006.

- [25] R. Jin, Y. C. Cao, E. Hao, G. S. Métraux, G. C. Schatz, and C. A. Mirkin. Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation. *Nature*, 425:487–490, 2003.
- [26] J. P. Kottmann and O. J. F. Martin. Influence of the cross section and the permittivity on the plasmon-resonance spectrum of silver nanowires. *Appl. Phys. B*, 73:299–304, 2001.
- [27] C. J. Murphy and N. R. Jana. Controlling the aspect ratio of inorganic nanorods and nanowires. *Advanced materials*, 14(1):80–82, 2002.
- [28] J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, S. Carnie, D. Y. C. Chan, and P. Mulvaney. Electric-field-directed growth of gold nanorods in aqueous surfactants solutions. *Advanced functional materials*, 2004.
- [29] H. E. Ruda and A. Shik. Nonlinear optical phenomena in nanowires. *J. of Appl. Physics*, 101:34312, 2007.
- [30] Z. L. Wang. Transmission electron microscopy of shaped-controlled nanocrystals and their assemblies. *J. Phys. Chem. B*, 104:1153–1175, 2000.
- [31] B. T. Draine and P. J. Flatau. *User guide for the discrete dipole approximation code DDSCAT 6.0*. Se puede bajar en formato pdf de la página <http://arxiv.org/abs/astro-ph/0309069>, 2003.
- [32] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley and Sons Inc., New York, 3rd. edition, 1999.
- [33] M. Hamermesh. *Group theory and its applications to physical problems*. Addison Wesley Series in physics, Massachusetts, 2nd. edition, 1962.
- [34] H. C. Van de Hulst. *Light scattering by small particles*. Dover Publications, Inc., New York, 1981.
- [35] C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley and Sons Inc., New York, 1983.
- [36] L.N. Colleen, N. K. Grady, G. P. Goodrich, F. Tam, N. J. Halas, and J. H. Hafner. Scattering spectra of single gold nanoshell. *Nano Letters*, 4(12):2355–2359, 2004.
- [37] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B.*, 6(12):4370–4379, 1972.
- [38] R. Fuchs. Theory of the optical properties of ionic crystal cubes. *Phys. Rev. B*, 11(4):1732–1740, 1975.
- [39] E. M. Purcell. *Electricity and Magnetism*. McGraw-Hill, New York, 1963.

- [40] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. Schatz. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape and dielectric environment. *J. Phys. Chem. B*, 107(3):668–677, 2003.
- [41] C. Noguez. Optical properties of isolated and supported metal nanoparticles. *Opt. Mat.*, 27:1204–1211, 2005.
- [42] A. S. Kumbhar, M. K. Kinnan, and G. Chumanov. Multipole plasmon resonances of submicron silver nanoparticles. *Journal of American Chemical Society*, 127:12444–12445, 2005.
- [43] U. Kreibig. Electronic properties of small silver particles: the optical constants and their temperature dependence. *J. Phys. F: Met. Phys.*, 4:999–1014, 1974.
- [44] U. Kreibig. Lattice defects in small metallic particles and their influence on size effects. *Z. Physik B*, 31:39–47, 1978.
- [45] A. Wokaun, J. P. Gordon, and P. F. Liao. Radiation damping in surface-enhanced raman scattering. *Phys. Rev. Letters*, 48(14):957–960, 1982.
- [46] M. Meier and A. Wokaun. Enhance fields on large metal particles: dynamic depolarization. *Optics Letters*, 8(11):581–583, 1983.
- [47] S. Asano and G. Yamamoto. Light scattering by a spheroidal particle. *App. Optics*, 14(1):29–49, 1975.
- [48] M. I. Mishchenko, J. W. Hovenier, and L. D. Travis. *Light scattering by non-spherical particles: theory, measurement and applications*. Academic Press, San Diego, 2000.
- [49] B. T. Draine y P. J. Flatau. Discrete-dipole approximation for scattering calculations. *J. Opt. Soc. Am. A*, 11(4):1491–1499, 1994.
- [50] A. C. Lind and J. M. Greenberg. *J. Appl. Phys.*, 37:3195–, 1966.
- [51] B. T. Draine. The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains. *Astrophys. J.*, 333:848–872, 1988.
- [52] B. T. Draine and H. M. Lee. Optical properties of interstellar graphite and silicate grains. *Astrophys. J.*, 285:89–108, 1984.
- [53] H. Lemke, H. Okamoto, and M. Quante. Comment on error analysis of backscattering from discrete dipole approximation for different ice particle shapes. *Atmos. Res.*, 49:189–197, 1998.
- [54] R. Schmehl, B. M. Nebeker, and Hirleman E. H. Discrete-dipole approximation for scattering by features on surfaces by means of a two-dimensional fast fourier transform technique. *J. Opt. Soc. Am. A*, 14:3026–3036, 1997.

- [55] B. V. Bronk, S. D. Druger, J. Czégé, and W. P. van de Merme. Measuring diameters of rod-shaped bacteria in vivo with polarized light scattering. *Biophys. J.*, 69:1170–1177, 1995.
- [56] A. G. Hoekstra, M. D. Grimminck, and P. M. Sloot. Large scale simulation of elastic light scattering by a fast discrete dipole approximation. *Int. J. Mod. Phys. C*, 9:87–102, 1998.
- [57] M. A. Yurkin, K. A. Semyanov, P. A. Tarasov, A. V. Chernyshev, A. G. Hoekstra, and V. P. Maltsev. Experimental and theoretical study of light scattering by individual mature red blood cells by use of scanning flow cytometry and a discrete dipole approximation. *Applied Optics*, 44(25):5249–5256, 2005.
- [58] A. A. Lazarides, K. L. Kelly, and G. C. Schatz. Effective medium theory of dna-linked gold nanoparticles aggregates: effect of aggregate shape. *Materials Research Society Proceedings*, 635, 2001.
- [59] I. O. Sosa, C. Noguez, and R. G. Barrera. Optical properties of metal nanoparticles with arbitrary shapes. *J. Phys. Chem. B*, 107:6269–6275, 2003.
- [60] E. M. Purcell y C. R. Pennypacker. Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains. *Astrophys. J.*, 186:705–714, 1973.
- [61] J. J. Goodman, B. T. Draine, and P. J. Flatau. Application of fast-fourier-transform techniques to the discrete-dipole approximation. *Optics Letters*, 16(15):1198–1200, 1991.
- [62] B. T. Draine and J. Goodman. Beyond Clausius-Mossotti: Wave propagation on a polarizable point lattice and the discrete dipole approximation. *Astrophys. J.*, 405:685–697, 1993.
- [63] I. O. Sosa Pérez. Propiedades opticas de nanoparticulas con formas arbitrarias. *Tesis de Maestría del instituto de física de la UNAM*, 2003.
- [64] B. T. Draine and P. T. Flatau. *Algoritmo DDSCAT 6.0*. El software se encuentra en la pagina <http://www.astro.princeton.edu/~draine/DDSCAT.html>.
- [65] M. Petracic and G. Kuo-Petravic. An ILUCG algorithm which minimizes in the euclidean norm. *J. Comput. phys.*, 32:263–269, 1979.
- [66] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, Inc., United States of America, eighth edition, 2005.
- [67] I. Lisiecki, F. Billoudet, and M. P. Pileni. Control of the shape and the size of copper metallic particles. *J. Phys. Chem.*, 100:4160–4166, 1996.

- [68] N. A. Dhas, C. P. Raj, and A. Gedanken. Synthesis, characterization, and properties of metallic copper nanoparticles. *Chem. Mater.*, 10(1):1446–1452, 1998.
- [69] K.-S. Lee and M. A. El-Sayed. Dependence of the enhanced optical scattering efficiency relative to that of absorption for gold metal nanorods on aspect ratio, size, end-cap shape and medium refractive index. *J. Phys. Chem. B*, 109:20331–20338, 2005.
- [70] R. Barrera, C. Noguez, and E. V. Anda. A new diagrammatic summation for the effective dielectric response of composites. *J. Chem. Phys.*, 96:1574–, 1992.
- [71] A. L. Gonzalez and C. Noguez. Influence of morphology on the optical properties of metal nanoparticles. *J. Comput. Theor. Nanosci.*, 4:231–238, 2007.
- [72] A. L. Gonzalez and C. Noguez. Optical properties of silver nanoparticles. *Physica Status Solidi*, aceptado, 2007.
- [73] C. Noguez. Surface plasmons on metal nanoparticles: The influence of shape and physical environment. *J. Phys. Chem. C*, 111:3806–3819, 2007.
- [74] L. M. Liz-Marzán. Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles. *Langmuir*, 22:32–41, 2006.
- [75] Al-Sayed Abdel-Majied Al-Sherbini. Thermal instability of gold nanorods in micellar solution of water/glycerol mixtures. *Colloids and Surfaces A*, 246:61–69, 2004.
- [76] A. Brioude, X. C. Jiang, and M. P. Pileni. Optical properties of gold nanorods: DDA simulations supported by experiments. *J. Phys. Chem. B.*, 109:13138–13142, 2005.
- [77] X.C. Jiang, A. Brioude, and M. P. Pileni. Gold nanorods: limitations on their synthesis and optical properties. *Colloids Surf. A*, 277:201–206, 1972.
- [78] O. L. Muskens. Giant optical birefringence in ensembles of semiconductor nanowires. *Appl. Phys. Letters*, 89:233117–233, 2006.
- [79] R. Jin, Y. W. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz, and J. G. Zheng. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. *Science*, 294:1901–1903, 2001.
- [80] CH. Ni, P. A. Hassan, and E. W. Kaler. Structural characteristics and growth of pentagonal silver nanorods prepared by a surfactant method. *Langmuir*, 21:3334–3337, 2005.

- [81] A. Sánchez-Iglesias, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, B. Rodríguez-González, F. J. García de Abajo, and L. M. Liz-Marzán. Synthesis and optical properties of gold nanodecahedra with size control. *Adv. Mater.*, 18:2529–2534, 2006.
- [82] T. K. Sau and C. J. Murphy. Room temperature, high-yield synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:8648–8649, 2004.
- [83] J. Van Bladel. *Singular electromagnetic fields and sources*. Oxford engineering science series, Clarendon Press Oxford, 1991.