



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**Resonancia de Fano en nanocompositos metálicos de Au y Ag
embebidos en SiO₂ y Al₂O₃.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**F Í S I C O
P R E S E N T A:**

Juan Manuel Gómez Cervantes



**DIRECTOR DE TESIS:
Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda**

Cd. Universitaria, D. F. 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

1. Datos del alumno

Gómez
Cervantes
Juan Manuel
27 50 50 69
Universidad Nacional Autónoma de
México
Facultad de Ciencias
Física
303137182

2. Datos del tutor

Dr.
Jorge Alejandro
Reyes
Esqueda

3. Datos del sinodal 1

Dr.
Juan Arnaldo
Hernández
Cordero

4. Datos del sinodal 2

Dra.
Citlali
Sánchez
Aké

5. Datos del sinodal 3

Dra.
Karen Patricia
Volke
Sepúlveda

6. Datos del sinodal 4

Dr.
Víctor Manuel
Velázquez
Aguilar

7. Datos del trabajo escrito.

Resonancia de Fano en nanocompositos metálicos de Au y Ag embebidos en SiO₂ y Al₂O₃.
75 p
2014

Índice.

Resumen.

Capítulo 1. Introducción.

1.1 OBJETIVOS.

Capítulo 2. Marco teórico.

2.1 MODELO DE ELECTRONES LIBRES DE DRUDE-SOMMERFELD.

2.2 PLASMÓN DE SUPERFICIE.

2.3 RESONANCIAS DE FANO.

Capítulo 3 Teoría de Medio Efectivo.

3.1 JUSTIFICACIÓN AL USO DE LA TEORÍA DE MEDIO EFECTIVO.

3.2 MODELO DE MAXWELL-GARNETT.

Capítulo 4 Desarrollo.

4.1 ARREGLO EXPERIMENTAL.

4.2 SIMULACIÓN COMPUTACIONAL.

Capítulo 5 Resultados y discusión.

5.1 AU EN SiO₂.

5.1.1 NPs PROLATAS.

5.1.2 NPs OBLATAS.

5.2 AG EN SiO₂.

5.1.1 NPs PROLATAS.

5.1.2 NPs OBLATAS.

5.3 AU EN α -AL₂O₃.

5.3.1 NPs PROLATAS.

5.3.2 NPs OBLATAS.

5.4 AU EN γ -AL₂O₃.

5.4.1 NPs PROLATAS.

5.4.2 NPs OBLATAS.

5.5 AG EN α -AL₂O₃.

5.5.1 NPs PROLATAS.

5.5.2 NPs OBLATAS.

5.6 AG EN γ -AL₂O₃.

5.6.1 NPs PROLATAS.

5.6.2 NPs OBLATAS.

5.7 DISCUSIÓN.

Capítulo 6 Aplicaciones.

Conclusiones.

Referencias.

Resumen.

Un metamaterial es un material compuesto de dos o más materiales que pueden ser conductores, dieléctricos o semiconductores. Dichos metamateriales, como compuestos, presenta propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, magnéticas, etcétera, distintas a las que presentarían individualmente los materiales que los componen.

Al experimentar con este tipo de materiales se han encontrado propiedades interesantes, una de estas propiedades es la birrefringencia que presentan. Este trabajo se desarrolla entorno a esta propiedad; se mostrará que se puede realizar una buena aproximación teórica a un estudio experimental de la birrefringencia en metamateriales compuestos por matrices de SiO_2 (cuarzo) y Al_2O_3 (zafiro) a los cuales se les han implantado nanopartículas metálicas (NPs) de Au (oro) y Ag (plata).

Otra parte importante de este trabajo, es la descripción del modelo computacional desarrollado mediante el uso de teorías de medio efectivo; en este caso particular, aunque no es la única teoría, sólo se utilizará teoría de medio efectivo de Maxwell-Garnett. Para ello, se explicarán las hipótesis que permiten modelar estos metamateriales como un arreglo de gas de electrones, los plasmones de superficie, la relación con las resonancias de Fano y que ocurre cuando se cambia la geometría de las NPs.

Como se ha dicho, una de las propiedades que presentan estos metamateriales es la birrefringencia; una peculiaridad de esta configuración de NPs elipsoidales (tanto oblatas como prolatas) es que al irradiar las muestras con luz en el espectro electromagnético visible, en la longitud de onda donde se presenta el pico de máxima absorción se esperaría que hubiera un pico de máxima birrefringencia. Por el contrario, se mostrará que en esta región existe un mínimo de birrefringencia, es decir, la birrefringencia es cero o cercana a cero.

Para finalizar, se describirán algunas de las aplicaciones prácticas más relevantes que pueden generarse con los metamateriales que se utilizaron en este trabajo.

Capítulo 1. Introducción.

Un metamaterial es un material artificial concebido para tener propiedades que pueden no ser encontradas en materiales de la naturaleza; son arreglos de múltiples elementos individuales de materiales microscópicos como metales o plásticos, usualmente configurados en patrones periódicos [1].

Los metamateriales ganan sus propiedades no por los materiales por los que están compuestos, sino por la forma en la que están diseñadas sus estructuras, la geometría, tamaño y la orientación pueden afectar de manera no convencional a las ondas de luz o sonido, creando propiedades que no se pueden reproducir con materiales convencionales [2]. Algunos metamateriales obtienen sus efectos incorporando elementos estructurales de tamaño más pequeño que el tamaño de las ondas a las que afectan.

El área de investigación en metamateriales es interdisciplinaria, involucra campos como ingeniería electrónica, física de estado sólido, optoelectrónica, óptica clásica, ciencia de materiales y nanociencia entre otros [3].

Los metamateriales plasmónicos explotan los plasmones de superficie producidos por la interacción de luz con el material compuesto de un metal y un dieléctrico; bajo condiciones específicas, la luz incidente se acopla con los plasmones de superficie para crear ondas electromagnéticas autosostenidas, conocidas como polaritones de plasmón de superficie [4].

Los materiales plasmónicos más comunes son el oro y la plata, sin embargo hay muchos otros materiales que muestran propiedades ópticas parecidas a las de los metales en rangos específicos de longitud de onda [5],[6].

Aunque el estudio de la plasmónica en metamateriales es extensivo para diversos efectos ópticos, no se sabe de algún trabajo donde se haya reportado el estudio que muestre la respuesta en birrefringencia de dichos metamateriales. En este trabajo se busca ser uno de los primeros en reportar estos efectos y obtener resultados reproducibles experimentalmente de forma sencilla; con esto se abre la puerta al estudio de la birrefringencia en metamateriales y sus vastas aplicaciones, algunas de las cuales serán mostradas posteriormente.

Además, se va un paso más allá al crear una simulación computacional que permite diseñar de forma específica un metamaterial, donde los componentes tienen geometría y composición definidas; para ello, se utilizan técnicas de modelación por medio de teorías de medio efectivo, siendo dos de las más conocidas Maxwell-Garnett y Bruggeman.

Estas teorías de medio efectivo son importantes por las hipótesis que presentan; se trata con componentes metálicos embebidos en matrices dieléctricas, esto puede verse como un medio isotrópico o anisotrópico dependiendo de las características de los componentes (geometría, densidad de partículas, orden o desorden, etc.). En este caso y dados los resultados que se mostrarán, se trata de un medio anisotrópico donde las partículas en cuestión presentan simetría de rotación, por lo que la teoría de medio efectivo de Maxwell-Garnett es suficiente para modelar este tipo de materiales.

1.1 Objetivos.

GENERAR MODELOS COMPUTACIONALES CON AYUDA DE LA TEORÍA DE MEDIO EFECTIVO PARA REPLICAR LOS FENÓMENOS EXPERIMENTALES.

RELACIONAR LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE METAMATERIALES COMPUESTOS CON LA GEOMETRÍA DE LAS NPS COMPONENTES.

COMPARAR LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES CON LOS RESULTADOS DEL MODELO COMPUTACIONAL Y EXPLICAR LA FENOMENOLOGÍA FÍSICA.

PRESENTAR UN PANORAMA DE APLICACIONES POSIBLES PARA METAMATERIALES COMO LOS UTILIZADOS EN ESTE TRABAJO.

Capítulo 2. Marco teórico.

En las siguientes secciones se presenta el formalismo del modelo de electrones libres de Drude-Sommerfeld, un modelo importante para sentar las bases de los plasmones de superficie en metales, además, se explica qué son los plasmones de superficie y las resonancias de Fano descritas por Ugo Fano en 1935.

2.1 Modelo de electrones libres de Drude-Sommerfeld.

Considérese una sola partícula cargada con carga total e y con una densidad de carga localizada $\rho(x)$ en el sistema de reposo de la partícula; esta partícula está en presencia de campos externos $\vec{E}_{ext}(\vec{x}, t)$ y $\vec{B}_{ext}(\vec{x}, t)$, entonces, como la razón de cambio del momento mecánico y del momento electromagnético para un volumen dado se desvanece, no hay flujo de momento dentro ni fuera del volumen.

Abraham y Lorentz propusieron que el momento mecánico aparente para la partícula cargada tiene de hecho origen electromagnético, entonces la ley de conservación de momento se puede ver como:

$$\frac{dG}{dt} = 0 \quad (2.1.1)$$

O equivalentemente en términos de la fuerza de Lorentz:

$$\int (\rho \vec{E} + \frac{1}{c} \vec{J} \times \vec{B}) d^3x = 0 \quad (2.1.2)$$

En la ecuación (2.1.2) los campos son totales y la integración se hace sobre el volumen de la partícula, para que esta ecuación tome la forma de la ecuación de movimiento de Newton:

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \vec{F}_{ext} \quad (2.1.3)$$

Los campos totales se descomponen en campos externos y en campos contenidos (\vec{E}_s y \vec{B}_s) debido a la propia carga de la partícula y sus densidades de corriente ρ y \vec{J} , entonces:

$$\vec{E} = \vec{E}_{ext} + \vec{E}_s \quad (2.1.4)$$

$$\vec{B} = \vec{B}_{ext} + \vec{B}_s \quad (2.1.5)$$

Entonces la ecuación (2.1.2) puede ser escrita con la forma de la ecuación de Newton y con los campos externos como:

$$\vec{F}_{ext} = \int (\rho \vec{E}_{ext} + \frac{1}{c} \vec{J} \times \vec{B}_{ext}) d^3x \quad (2.1.6)$$

Y la razón de cambio de momento de la partícula como:

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = - \int (\rho \vec{E}_s + \frac{1}{c} \vec{J} \times \vec{B}_s) d^3x \quad (2.1.7)$$

Los campos externos varían ligera y únicamente sobre el alcance de la partícula, y la fuerza externa dada por la ecuación (2.1.6) se convierte en la fuerza de Lorentz para una partícula con velocidad v .

Para calcular la fuerza interna, es decir, el lado derecho de la ecuación (2.1.7) es necesario tener un modelo de la partícula cargada, por simplicidad se asumirá que:

- a) La partícula está instantáneamente en reposo.
- b) La distribución de carga es rígida y tiene simetría esférica.

Entonces el resultado se restringirá únicamente a movimiento no relativista pues carecerá de las propiedades de las transformaciones de Lorentz adecuadas; entonces para una partícula en reposo instantáneo la ecuación (2.1.7) se convierte en:

$$\frac{d\bar{P}}{dt} = - \int \rho(\bar{x}, t) \bar{E}_s(\bar{x}, t) d^3x \quad (2.1.8)$$

El campo contenido puede ser expresado en términos de los potenciales \bar{A} y $\bar{\Phi}$ entonces:

$$\frac{d\bar{P}}{dt} = - \int \rho(\bar{x}, t) \left[\nabla \bar{\Phi}(\bar{x}, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial \bar{A}(\bar{x}, t)}{\partial t} \right] d^3x \quad (2.1.9)$$

Los potenciales dados por el tensor $A_\mu = (\bar{A}, i\bar{\Phi})$ son:

$$A_\mu(\bar{x}, t) = \frac{1}{c} \int \frac{[\bar{J}_\mu(\bar{x}', t')]_{ret}}{R} d^3x' \quad (2.1.10)$$

con $\bar{J}_\mu = (\bar{J}, ic\rho)$ y $\bar{R} = \bar{x} - \bar{x}'$. En la ecuación (2.1.10), el tensor de 4-corriente debe ser evaluado en un tiempo retardado t' el cual difiere de t con un tiempo del orden de $\Delta t \sim (a/c)$, donde a es la dimensión de la partícula y para cargas altamente localizadas este intervalo es extremadamente corto; durante este tiempo, se puede asumir que el movimiento de la partícula sólo cambiará ligeramente, por consecuencia se puede hacer una expansión de Taylor en la ecuación (2.1.10) alrededor del tiempo $t = t'$.

Como la expresión $[\]_{ret}$ significa que se debe evaluar a un tiempo $t' = t - \bar{R}/c$, cualquier expresión retardada tiene la forma:

$$[\]_{ret} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left(\frac{\bar{R}}{c}\right)^n \frac{\partial^n}{\partial t^n} [\] \quad (2.1.11)$$

Con esta expansión para la 4-corriente retardada de (2.1.10), la expresión (2.1.9) se convierte en:

$$\frac{d\bar{P}}{dt} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!c^n} \int d^3x \int d^3x' \rho(\bar{x}, t) \frac{\partial^n}{\partial t^n} \left[\rho(\bar{x}', t) \nabla \bar{R}^{n-1} + \frac{\bar{R}^{n-1}}{c^2} \frac{\partial \bar{J}(\bar{x}', t)}{\partial t} \right] \quad (2.1.12)$$

Considérense los términos $n = 0$ y $n = 1$ en la primer parte del potencial escalar dentro del paréntesis cuadrado de la ecuación (2.1.12), para $n = 0$ el término es proporcional a:

$$\int d^3x \int d^3x' \rho(\bar{x}, t) \rho(\bar{x}', t) \nabla \left(\frac{1}{\bar{R}} \right) \quad (2.1.13)$$

Esta es simplemente la fuerza electrostática contenida y para distribuciones de carga con simetría esférica se desvanece, además, para $n = 1$ el término es cero pues involucra $\nabla \bar{R}^{n-1}$ así que la primera contribución del potencial escalar que no desaparece proviene del término $n = 2$, esto implica que se pueden cambiar los índices de la sumatoria y entonces se tiene que:

$$\frac{d\bar{P}}{dt} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!c^{n+2}} \int d^3x \int d^3x' \rho(\bar{x}, t) R^{n-1} \frac{\partial^{n+1}}{\partial t^{n+1}} \{ \} \quad (2.1.14)$$

donde

$$\{ \} = \bar{J}(\bar{x}', t) + \frac{\partial \rho(\bar{x}', t)}{\partial t} \frac{\nabla \bar{R}^{n+1}}{(n+1)(n+2)\bar{R}^{n-1}} \quad (2.1.15)$$

Con la ecuación de continuidad para carga y densidad de corrientes, la ecuación (2.1.15) se puede escribir como:

$$\{ \} = \bar{J}(\bar{x}', t) - \frac{\bar{R}}{n+2} \nabla' \cdot \bar{J}(\bar{x}', t) \quad (2.1.16)$$

Integrando por partes el segundo término para d^3x' se tiene que:

$$- \int d^3x' \bar{R}^{n-1} \frac{\bar{R}}{n+2} \nabla' \cdot \bar{J}(\bar{x}', t) = \frac{1}{n+2} \int d^3x' (\bar{J}(\bar{x}', t) \cdot \nabla') \bar{R}^{n-1} \bar{R} \quad (2.1.17)$$

$$= \frac{-1}{n+2} \int d^3x' \bar{R}^{n-1} \left(\bar{J}(\bar{x}', t) + (n-1) \frac{\bar{J}(\bar{x}', t) \cdot \bar{R}}{R^2} \bar{R} \right) \quad (2.1.18)$$

Esto significa que la ecuación (2.1.16) es efectivamente

$$\{ \} = \left(\frac{n+1}{n+2} \right) \bar{J}(\bar{x}', t) - \left(\frac{n-1}{n+2} \right) \frac{(\bar{J}(\bar{x}', t) \cdot \bar{R}) \bar{R}}{R^2} \quad (2.1.19)$$

Para una distribución de carga rígida la corriente es:

$$\bar{J}(\bar{x}', t) = \rho(\bar{x}', t) \bar{r}(t) \quad (2.1.20)$$

Si la distribución de carga es esféricamente simétrica, entonces la única dirección relevante es la dirección de $\bar{v}(t)$; consecuentemente en las integrales sobre d^3x y d^3x' sólo sobrevive la componente de la ecuación (2.1.19) en la dirección $\bar{v}(t)$ por lo que la ecuación (2.1.19) es equivalente a:

$$\{ \} = \rho(\bar{x}', t) \bar{r}(\bar{x}', t) \left[\left(\frac{n+1}{n+2} \right) - \left(\frac{n-1}{n+2} \right) \left(\frac{\bar{R} \cdot \bar{r}}{Rr} \right)^2 \right] \quad (2.1.21)$$

También, todas las direcciones de \bar{R} son igualmente probables, esto significa que el segundo término de la ecuación (2.1.21) puede ser reemplazado por su valor promedio de $\frac{1}{3}$ esto nos lleva a simplificar la ecuación (2.1.15) a:

$$\{ \} = \frac{2}{3} \rho(\bar{x}', t) \bar{r}(\bar{x}', t) \quad (2.1.22)$$

Sustituyendo la ecuación (2.1.22) en la ecuación (2.1.14) y sin contar los términos no lineales despreciados que aparecen cuando $n \geq 4$ en las derivadas temporales de \bar{v} , la fuerza contenida se convierte en:

$$\frac{d\bar{P}}{dt} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{c^{n+2}} \frac{2}{3n!} \frac{\partial^{n+1} \bar{r}}{\partial t^{n+1}} \int d^3x' \int d^3x \rho(\bar{x}') R^{n-1} \rho(\bar{x}) \quad (2.1.23)$$

Para entender el significado de la ecuación (2.1.23), considérense los primeros términos de la expansión, entonces:

$$\left(\frac{d\bar{P}}{dt}\right)_0 = \frac{2}{3c^2} \dot{\bar{r}} \int d^3x \int d^3x' \frac{\rho(\bar{x})\rho(\bar{x}')}{R} \quad (2.1.24)$$

$$\left(\frac{d\bar{P}}{dt}\right)_1 = \frac{-2}{3c^2} \ddot{\bar{r}} \int d^3x \int d^3x' \rho(\bar{x})\rho(\bar{x}') = -\frac{2e^2}{3c^2} \ddot{\bar{r}} \quad (2.1.25)$$

$$\left(\frac{d\bar{P}}{dt}\right)_n \sim \frac{e^2}{n!c^{n+2}} \bar{r}^{(n+1)} a^{n-1} \quad (2.1.26)$$

En la ecuación (2.1.26) a es la longitud característica de la distribución de carga de la partícula; nótese que para $n \geq 2$ los términos desaparecen en el límite de una partícula puntual ($a \rightarrow 0$), entonces para distribuciones de carga muy localizadas únicamente será necesario considerar las contribuciones de $n = 0$ y $n = 1$, donde el término $n = 1$ es simplemente la fuerza de reacción de radiación, es independiente de la estructura de la partícula y sólo depende de la carga total.

La ecuación (2.1.24) con término $n = 0$ merece atención especial, pues la doble integral es proporcional a energía electrostática contenida U de la distribución de carga:

$$U = \frac{1}{2} \int d^3x \int d^3x' \frac{\rho(\bar{x})\rho(\bar{x}')}{R} \quad (2.1.27)$$

Por consecuencia, la ecuación (2.1.24) se expresa como:

$$\left(\frac{d\bar{P}}{dt}\right)_0 = \frac{4U}{3c^2} \dot{\bar{r}} \quad (2.1.28)$$

Esta ecuación tiene la forma requerida para la razón de cambio de momento; la energía electrostática contenida dividida por c^2 se puede identificar como la masa electromagnética de la partícula:

$$m_e = \frac{U}{c^2} \quad (2.1.29)$$

Así, la ecuación de movimiento Newtoniano del modelo de Abraham-Lorentz toma la forma:

$$\frac{4}{3} m_e \left(\dot{\bar{r}} - \frac{2e^2}{3c^3} \ddot{\bar{r}} \right) = \bar{F}_{ext} \quad (2.1.30)$$

donde $\Gamma = -\frac{2e^2}{3c^3}$

Aunque el modelo de Abraham-Lorentz es un paso significativo para tener una descripción fundamental de una partícula cargada, es deficiente en algunos aspectos [7].

1. La naturaleza no relativista del modelo. Únicamente para el término de la fuerza de reacción se puede hacer una generalización relativista, pero eso no es suficiente.
2. La masa electromagnética entra con un coeficiente erróneo en la ecuación (2.1.30). Este es un síntoma de las propiedades inadecuadas para la covarianza de Lorentz heredadas en el modelo.

3. Si se desea desprestigiar los términos mayores en la expansión para la fuerza contenida, se debe tomar $a \rightarrow 0$ pero la masa electromagnética es del orden de $(e^2/c^2 a)$, así, en el límite $a \rightarrow 0$ la masa se vuelve infinita, por lo que si se desea mantener la masa del orden de la masa observada m de la partícula, el alcance de la distribución de carga debe ser $a \sim r_0$ donde $r_0 = e^2/mc^2$. Para electrones, esta distancia llamada radio clásico del electrón es $2.8 \times 10^{-15} m$ y aunque es una distancia muy pequeña, el movimiento puede visualizarse como suficientemente violento para que en ese alcance finito los términos mayores de la expansión sean significativos, entonces, si la partícula tiene alcance finito, la teoría truncada debe ser considerada sólo como una descripción aproximada.
4. Las distribuciones de carga localizadas deben tener fuerzas de carácter no electromagnético manteniendo estable a la partícula, entonces la idea de un modelo puramente electromagnético debe ser abandonada desde el punto de vista de las ecuaciones de Maxwell y la relatividad especial. Se sabe de fuerzas no electromagnéticas fuertes en la naturaleza, y en la exploración de las estructuras de partículas elementales se ha utilizado dispersión de electrones altamente energéticos asumiendo que los electrones son partículas puntuales sin estructura y que no ocurren cambios significativos en la electrodinámica a la escala involucrada, sin embargo, se encuentra que las densidades de las distribuciones de carga y momento magnético son del orden de $(0.5 - 1.0) \times 10^{-15} m$ y aunque no es la misma distancia es del orden del radio clásico del electrón r_0 . La estructura de una partícula elemental debe tratarse con la mecánica cuántica, también, un parámetro de distancia de mayor relevancia para el tamaño del neutrón y el protón es la longitud de onda de Compton ($\hbar/m_{\pi}c \approx 1.4 \times 10^{-15} m$) del mesón Pi, que actúa como el cuanto del campo de la fuerza nuclear en la misma forma en la que el fotón actúa como el cuanto del campo electromagnético.

Las fuerzas no electromagnéticas implican una contribución m_0 de dichas fuerzas a la masa de la partícula, dentro del modelo de Abraham-Lorentz, dicha contribución sólo aparece como un coeficiente añadido de la aceleración en la ecuación (2.1.30).

Para darle solución a los problemas presentes en el modelo de Abraham-Lorentz, se propone cambiar el modelo a seguir.

El descubrimiento del electrón en 1897 por J. J. Thompson tuvo un impacto inmediato en las teorías que describen la estructura de la materia, además, este descubrimiento sugirió un mecanismo obvio para la conducción eléctrica en metales. Considerando a un metal como un gas de electrones y aplicando la teoría cinética de los gases, Drude construyó un modelo para la conductividad térmica y eléctrica; en su forma más simple, la teoría cinética de los gases trata a las moléculas de un gas como esferas sólidas idénticas que se mueven en líneas rectas hasta que colisionan entre sí.

Aunque en un gas ideal únicamente se trata con un solo tipo de partículas, en un metal se trata con al menos dos tipos de partículas. Los electrones con carga negativa y dado que el átomo es eléctricamente neutro, Drude asumió que la carga positiva que compensa debe estar ligada a partículas mucho más pesadas las cuales consideró como partículas inmóviles, sin embargo, en su tiempo no se tenía una noción precisa del origen de la luz, la movilidad de los electrones y la inmovilidad de las partículas positivas más pesadas.

La solución a estos problemas es uno de los logros más importantes de la teoría cuántica moderna para sólidos, sin embargo, sólo se asumirá que cuando los átomos que forman un metal son juntados, los electrones de valencia se desprenden y viajan libres por todo el metal mientras los iones metálicos permanece intactos y juegan el papel de las partículas inmóviles con carga positiva.

Visualícese este modelo (figura 2.1.1) como un átomo aislado de un elemento con carga eZ_0 con Z_0 el número atómico y e la magnitud de la carga eléctrica. Rodeando al núcleo hay Z_0 electrones, un número pequeño Z de estos electrones son los electrones de valencia con enlaces relativamente débiles, el resto $Z_0 - Z$ son los electrones fuertemente ligados al núcleo, conocidos como electrones centrales. Cuando estos átomos aislados se condensan para formar un metal, los electrones centrales permanecen ligados al núcleo y forman iones metálicos, mientras que los electrones de valencia tienen permitido viajar lejos del átomo padre, en el contexto de los metales a estos electrones se les conoce como electrones de conducción.

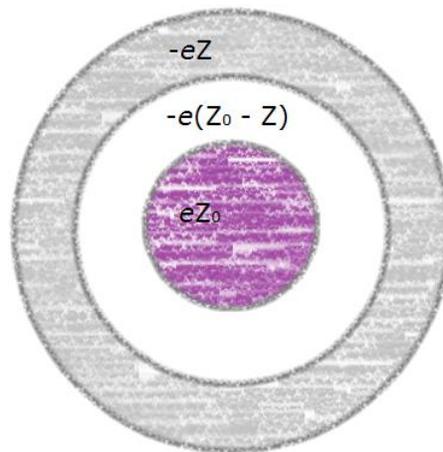


Fig. 2.1.1. Imagen esquemática de un átomo aislado para este modelo, no a escala.

La densidad de electrones se calcula pensando que un elemento metálico tiene 6.022×10^{23} átomos por mol y ρ_m/A moles por cm^3 donde ρ_m es la densidad de masa en gramos por centímetro cúbico y A es la masa atómica del elemento, y como cada átomo tiene Z electrones, entonces el número de electrones por centímetro cúbico es $n = \frac{N}{V}$ es decir:

$$n = 6.022 \times 10^{23} \frac{Z\rho_m}{A} \quad (2.1.31)$$

Esta densidad es del orden de mil veces mayor que la densidad de un gas clásico a temperatura y presión normales, sin embargo, dejando de lado las interacciones electromagnéticas entre electrón-electrón y electrón-ion, el tratamiento es el mismo que se le aplica a un gas neutro altamente diluido con pequeñas modificaciones.

1. Entre colisiones, las interacciones electrón-electrón y electrón-ion son despreciadas, entonces, en ausencia de campos electromagnéticos externos, cada uno de los electrones viaja uniformemente en línea recta. En presencia de campos electromagnéticos externos, cada electrón viaja conforme a las leyes de movimiento de Newton despreciando los campos generados por las interacciones antes descritas.

2. Las colisiones son eventos instantáneos que alteran abruptamente la velocidad de un electrón, esto se atribuye a que los electrones rebotan contra los iones en vez de las colisiones electrón-electrón.
3. Se debe asumir que un electrón experimenta una colisión con una probabilidad por unidad de tiempo igual a $1/\tau$ donde a τ le conoce como el tiempo de relajamiento, el tiempo de colisión, o el tiempo libre medio, consecuentemente, un electrón tomado aleatoriamente en promedio viajará libremente un tiempo τ antes y después de su siguiente y última colisión respectivamente.
4. Los electrones únicamente alcanzarán su equilibrio térmico con su entorno mediante colisiones, estas colisiones mantienen el equilibrio térmico local de una manera muy simple, inmediatamente después de una colisión, un electrón tendrá una velocidad no relacionada con su velocidad previa, la cual será proporcional a la temperatura prevaleciente en el lugar de la colisión, esto es, mientras más caliente el lugar de la colisión, el electrón viajará más rápido después de la colisión.

Para calcular la corriente inducida en un metal por un campo dependiente del tiempo se escribe el campo eléctrico como:

$$\vec{E}(t) = \text{Re}(\vec{E}(\omega)e^{-i\omega t}) \quad (2.1.32)$$

La ecuación de movimiento para el momento del electrón es:

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = -\left(\frac{\vec{P}}{\tau} + e\vec{E}\right) \quad (2.1.33)$$

Se busca una solución estática de la forma

$$\vec{P}(t) = \text{Re}(\vec{P}(\omega)e^{-i\omega t}) \quad (2.1.34)$$

Sustituyendo \vec{P} y \vec{E} en la ecuación de movimiento, la cual debe ser satisfecha por la parte real y la parte imaginaria de cualquier solución se encuentra que $p(\omega)$ debe satisfacer:

$$-i\omega\vec{P}(\omega) = -\left(\frac{\vec{P}(\omega)}{\tau} + e\vec{E}(\omega)\right) \quad (2.1.35)$$

Como $\vec{J} = \frac{ne\vec{P}}{m}$ es la densidad de carga, entonces la densidad de corriente debe ser:

$$\vec{J}(t) = \text{Re}(\vec{J}(\omega)e^{-i\omega t}) \quad (2.1.36)$$

Entonces:

$$\vec{J} = \frac{(ne/m)\vec{E}(\omega)}{(1/\tau) - i\omega} \quad (2.1.37)$$

Simplificando este resultado se tiene que:

$$\vec{J}(\omega) = \sigma(\omega)\vec{E}(\omega) \quad (2.1.38)$$

donde $\sigma(\omega)$ es conocida como la conductividad dependiente de la frecuencia, y se define como:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1-i\omega\tau}, \quad \sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (2.1.39)$$

Este resultado puede ser utilizado para describir como se propaga la radiación electromagnética en un metal; sin embargo hay que considerar que los campos varían tanto temporalmente como espacialmente y la ecuación (2.1.33) sólo toma en cuenta cuando \vec{E} es espacialmente uniforme, es decir, a cualquier tiempo la misma fuerza actúa sobre cada electrón, pero este no es el caso si el campo eléctrico varía en el espacio.

Cuando la densidad de corriente en el punto \vec{r} está determinada únicamente por lo que le ha hecho el campo a cada electrón en \vec{r} desde su última colisión, el campo no varía apreciablemente en distancias comparadas con el camino libre medio eléctrico; entonces se puede calcular la densidad de corriente $\vec{J}(\vec{r}, t)$ en el punto \vec{r} tomando el campo en todo el espacio y la ecuación (2.1.38) es válida cuando cualquier longitud de onda λ del campo eléctrico es grande comparada con el camino libre medio eléctrico l . Esto se cumple cuando la longitud de onda es del orden del espectro electromagnético de luz visible.

En presencia de una densidad de corriente \vec{J} específica, las ecuaciones de Maxwell se escriben como:

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (2.1.40)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0 \quad (2.1.41)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (2.1.42)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{J} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2.1.43)$$

Se busca una solución con la dependencia temporal $e^{-i\omega t}$ notando que la densidad de corriente \vec{J} se puede escribir en términos de \vec{E} , entonces se tiene que:

$$-\nabla^2 \vec{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \left(1 + \frac{4\pi i\sigma}{\omega}\right) \vec{E} \quad (2.1.44)$$

Esta ecuación tiene la forma de una ecuación de onda usual:

$$-\nabla^2 \vec{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega) \vec{E} \quad (2.1.45)$$

Con la constante dieléctrica compleja dada como:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i\sigma}{\omega} \quad (2.1.46)$$

La ecuación (2.1.30) puede reescribirse como:

$$m_e \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = eE_0 e^{-i\omega t} \quad (2.1.47)$$

con solución:

$$\vec{r}(t) = -\frac{e}{m_e(\omega^2 + i\Gamma\omega)} \vec{E}(t) \quad (2.1.48)$$

Nótese que en la ecuación (2.1.47) se desprecia el término $4/3$ que multiplica a la masa electrónica.

Tomando frecuencias suficientemente grandes de forma que satisfagan $\omega\tau \gg 1$, a una primera aproximación y con las ecuaciones (2.1.39) y (2.1.46) se tiene que:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.1.49)$$

donde ω_p es la frecuencia de plasma dada por:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m} \quad (2.1.50)$$

Cuando ε es real y negativa ($\omega < \omega_p$) las soluciones de la ecuación (2.1.45) decaen exponencialmente en el espacio y no hay propagación de radiación; sin embargo, cuando ε es positiva ($\omega > \omega_p$) las soluciones a esta ecuación son oscilatorias. Esto quiere decir que efectivamente hay propagación de radiación y el metal deberá ser transparente aunque esto es válido si se cumple que $\omega\tau \gg 1$ en la vecindad $\omega = \omega_p$.

Otra consecuencia importante de la ecuación (2.1.49) es que el gas de electrones puede mantener oscilaciones de densidad de carga; esto puede verse como una perturbación donde la densidad de carga eléctrica tiene una oscilación dependiente del tiempo, entonces de la ecuación de continuidad:

$$\nabla \cdot \vec{J} = - \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (2.1.51)$$

Entonces

$$\nabla \cdot \vec{J}(\omega) = i\omega\rho(\omega) \quad (2.1.52)$$

Y de la ley de Gauss:

$$\nabla \cdot \vec{E}(\omega) = 4\pi\rho(\omega) \quad (2.1.53)$$

Además, por la ecuación (2.1.38) se tiene que:

$$i\omega\rho(\omega) = 4\pi\sigma(\omega)\rho(\omega) \quad (2.1.54)$$

Esto tiene solución cuando:

$$1 + \frac{4\pi\sigma(\omega)}{\omega} = 0 \quad (2.1.55)$$

Que es precisamente la condición para que se propague la radiación; en el presente contexto, es la condición que debe cumplir la frecuencia si una onda de densidad de carga se propagará.

La naturaleza de esta onda, conocida como oscilación de plasma, o plasmón puede ser entendida en términos de un simple modelo; asumiendo que el gas de electrones se desplaza como un todo una distancia d con respecto a la posición fija de los iones positivos, la carga de superficie resultante da lugar a un campo eléctrico de magnitud $4\pi\sigma$, donde σ es la carga por unidad de área en ambos lados del arreglo (figura 2.1.2).

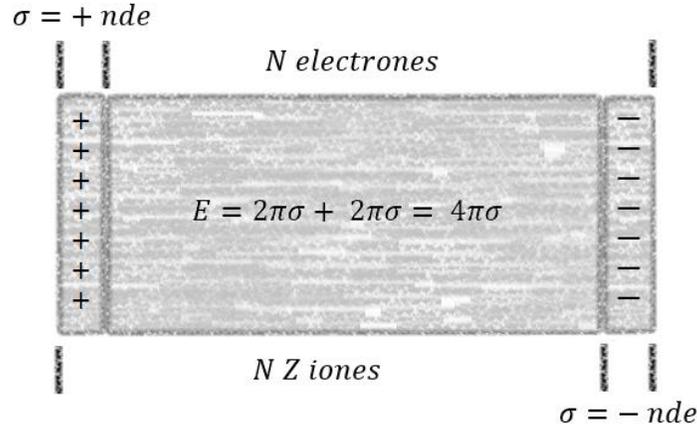


Fig. 2.1.2. Imagen esquemática de las oscilaciones de plasma.

Consecuentemente, el gas de electrones como un todo obedecerá la ecuación de movimiento que lleva a una oscilación a frecuencia de plasma:

$$Nm\ddot{d} = -Ne |4\pi\sigma| = -Ne(4\pi nde) = -4\pi ne^2 Nd \quad (2.1.56)$$

Hasta este punto, la distribución de velocidades eléctrica, al igual que para un gas clásico ordinario de densidad $n = N/V$, está dada en equilibrio a una temperatura T por la distribución de Maxwell-Boltzmann; esto da el número de electrones por unidad de volumen con velocidades en el rango $d\bar{v}$ cerca de \bar{v} como:

$$f_B(\bar{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-m\bar{v}^2/2k_B T} \quad (2.1.57)$$

Sin embargo, esta aproximación no es del todo correcta porque existen ciertas discrepancias con el experimento que sólo pueden ser removidas con la teoría cuántica y reconociendo que para el principio de exclusión de Pauli, se requiere reemplazar la distribución de Maxwell-Boltzmann por la distribución de Fermi-Dirac:

$$f(\bar{v}) = \frac{(m/\hbar)^3}{4\pi^3} \left[e^{(\frac{1}{2}m\bar{v}^2 - k_B T_0)/k_B T} + 1 \right]^{-1} \quad (2.1.58)$$

donde T_0 es la temperatura determinada por la condición de normalización y es del orden de cientos de miles de grados. A temperaturas más bajas que $10^3 K$ las distribuciones de Maxwell-Boltzmann y Fermi-Dirac son muy diferentes a densidades eléctricas de metal, entonces, utilizando la distribución cuántica de Fermi-Dirac, Sommerfeld aplicó el mismo principio que Drude a un gas de electrones libres para metales y con ello resolvió las anomalías que se presentan en el modelo de Drude.

Por simplicidad, se asume que las partículas están en el estado base a temperatura $T = 0$, y se tomará en cuenta que a temperatura ambiente muchas de las propiedades del gas de electrones son indistinguibles de las propiedades del estado base.

Asumiendo que los electrones no interactúan entre sí, el estado base para un sistema de N electrones en un volumen V se calculará primero encontrando los niveles de energía de un solo electrón en el volumen V y después rellenando estos niveles de forma consistente con el principio de exclusión de Pauli.

Un solo electrón puede ser descrito por la función de onda $\psi(\vec{r})$ y especificando cual es la orientación de su espín, si el electrón no tiene interacciones, la función de onda del electrón asociada con el nivel de energía ε satisface la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) = \varepsilon \psi(\vec{r}) \quad (2.1.59)$$

Estableciendo una condición de frontera en la ecuación (2.1.59) se representa el confinamiento del electrón en el volumen V debido a la atracción de los iones. Esta condición puede ser determinada por conveniencia matemática; si el metal es lo suficientemente grande, los detalles de la configuración de la superficie no afectarán a las propiedades de bulto del material, en este caso es conveniente elegir un cubo de lado $L = V^{1/3}$.

Una de las razones por las cuales se elige esta configuración es que se requiere que la función de onda $\psi(\vec{r})$ se desvanezca cuando \vec{r} está en la superficie del cubo. Esto se logra asumiendo que cada cara del cubo está unida a su cara opuesta; así un electrón que llegue a la superficie no será rebotado dentro del metal, sino que saldrá del mismo entrando simultáneamente en el punto correspondiente de la cara opuesta; entonces, si el metal fuera unidimensional, se reemplazaría la línea de 0 a L donde los electrones están confinados por una circunferencia de perímetro L , y aunque en 3D esto es topológicamente imposible, la forma analítica de las condiciones de frontera es fácilmente generalizable; en 1D la condición es $\psi(x + L) = \psi(x)$ y la generalización para el caso 3D es:

$$\psi(x, y, z + L) = \psi(x, y, z) \quad (2.1.60)$$

$$\psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z) \quad (2.1.61)$$

$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z) \quad (2.1.62)$$

Las tres ecuaciones anteriores son conocidas como condiciones de frontera de Born-von Karman y resolviendo la ecuación (2.1.59) se llega a que:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = -\frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.1.63)$$

Con energía:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \quad (2.1.64)$$

donde \vec{k} es cualquier vector independiente de la posición; para visualizar su significado, nótese que el nivel $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ es un estado propio del operador de momento:

$$\hat{P} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r} = \frac{\hbar}{i} \nabla \quad (2.1.65)$$

Con valor propio $\hat{P} = \hbar \vec{k}$, entonces:

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \hbar \vec{k} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.1.66)$$

Como una partícula en un estado propio de un operador tiene un valor definido del correspondiente observable dado por el valor propio, entonces un electrón en el nivel $\psi_k(\vec{r})$ tiene un momento definido proporcional a \vec{k} :

$$\vec{P} = \hbar \vec{k} \quad (2.1.67)$$

Entonces su velocidad está dada por:

$$\vec{v} = \frac{\hbar \vec{k}}{m} \quad (2.1.68)$$

Y la energía dada por la ecuación (2.1.64), puede resumirse al caso clásico:

$$\mathcal{E}(\vec{k}) = \frac{\vec{P}^2}{2m} = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 \quad (2.1.69)$$

También se puede interpretar a \vec{k} como el vector de onda, una onda plana $e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ es constante en cualquier plano perpendicular a \vec{k} con longitud de onda $\lambda = 2\pi/k$ conocida como longitud de onda de De Broglie.

Utilizando la condición de frontera, sólo se permiten valores discretos para \vec{k} pues la condición de frontera únicamente se cumplirá si:

$$e^{-ik_x L} = e^{-ik_y L} = e^{-ik_z L} = 1 \quad (2.1.70)$$

Entonces las componentes de \vec{k} deben ser de la forma:

$$k_x = \frac{2n_x \pi}{L} \quad (2.1.71)$$

$$k_y = \frac{2n_y \pi}{L} \quad (2.1.72)$$

$$k_z = \frac{2n_z \pi}{L} \quad (2.1.73)$$

Generalmente el único uso práctico de las tres ecuaciones anteriores es que por lo regular se necesita saber cuántos valores de \vec{k} están contenidos en un k -espacio muy grande comparado con $2\pi/L$ y que entonces contiene un vasto número de puntos permitidos. Si la región es muy grande, entonces en una excelente aproximación el número de puntos es el volumen del k -espacio contenido en la región, dividido por el volumen del k -espacio por punto en el conjunto de valores permitidos de \vec{k} ; ese volumen es simplemente $(2\pi/L)^3$ entonces se concluye que la región del k -espacio de volumen Ω contendrá:

$$\frac{\Omega}{(2\pi/L)^3} = \frac{\Omega V}{8\pi^3} \quad (2.1.74)$$

valores permitidos de k o simplemente $\frac{V}{8\pi^3}$.

Debido a que se asumió que los electrones no interactúan, se puede construir el estado base del N -electrón colocando electrones en los niveles permitidos, para ello se emplea el principio de exclusión de Pauli. Estos niveles están especificados por el vector de onda \vec{k} y por las proyecciones de espín en un eje arbitrario; el cual puede tomar cualquiera de los valores $\pm \hbar/2$. Entonces para cada valor de \vec{k} hay dos niveles electrónicos permitidos.

Se inicia colocando dos electrones en el nivel $\bar{k} = 0$ con energía $\varepsilon = 0$, después se irán colocando electrones de forma que no se ocupen los niveles ya llenos. Como la energía de cada electrón es proporcional al cuadrado de su vector de onda, cuando N es suficientemente grande, la región ocupada será indistinguible de una esfera con radio k_F , entonces su volumen es $\Omega = \frac{4\pi k_F^3}{3}$.

De acuerdo con la ecuación (2.1.74), el número de valores permitidos de \bar{k} dentro de la esfera es:

$$\left(\frac{4\pi k_F^3}{3}\right) \left(\frac{V}{8\pi^3}\right) = \frac{k_F^3}{6\pi^2} V \quad (2.1.75)$$

Y como hay dos valores permitidos para \bar{k} , uno por cada valor de espín, el número de electrones es:

$$N = 2 \frac{k_F^3}{6\pi^2} V = \frac{k_F^3}{3\pi^2} V \quad (2.1.76)$$

De la ecuación (2.1.67) se puede obtener la velocidad de Fermi definida como:

$$v_F = \left(\frac{\hbar}{m}\right) k_F = \frac{4.20}{r_s/a_0} \times 10^6 \text{ m/s} \quad (2.1.77)$$

la cual es una velocidad del orden del 1% de la velocidad de la luz; sin embargo, como se está describiendo el estado base, para un gas clásico a $T = 0$ la velocidad térmica es cero, y a temperatura ambiente la velocidad es del orden de 10^5 m/s .

Para calcular la energía del estado base para N electrones en un volumen V se deben sumar todas las energías de todos los niveles dentro de la esfera de Fermi:

$$E = 2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (2.1.78)$$

Como el volumen del k -espacio por valor permitido de \bar{k} es $\Delta k = 8\pi^3/V$, es conveniente escribir:

$$\sum_k F(\bar{k}) = \frac{V}{8\pi^3} \sum_k F(\bar{k}) \Delta k \quad (2.1.79)$$

En el límite cuando $V \rightarrow \infty$ se puede reescribir la ecuación (2.1.79) como:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_k F(\bar{k}) = \int \frac{dk}{8\pi^3} F(\bar{k}) \quad (2.1.80)$$

Usando la ecuación (2.1.80) para evaluar la ecuación (2.1.78), la densidad de energía de un gas de electrones es:

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{k < k_F} d\bar{k} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{1}{\pi^2} \frac{\hbar^2 k_F^5}{10m} \quad (2.1.81)$$

Para encontrar la energía por electrón E/N en el estado base, se debe dividir por $N/V = k_F^3/3\pi^2$ entonces se tiene que:

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2 k_F^2}{m} = \frac{3}{5} \mathcal{E}_F \quad (2.1.82)$$

O también:

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} k_B T_F \quad (2.1.83)$$

con T_F la temperatura de Fermi.

Se puede describir clásicamente el movimiento de un electrón si se especifica su posición y su momento tan precisamente como se desee sin violar el principio de incertidumbre; típicamente un electrón en un metal tiene un momento del orden de $\hbar k_F$, por lo que la incertidumbre en el momento debe ser pequeña comparada con esta cantidad y como $k_F \sim 1/r_s$ la incertidumbre en la posición debe satisfacer:

$$\Delta x \sim \frac{\hbar}{\Delta p} \gg \frac{1}{k_F} \sim r_s \quad (2.1.84)$$

donde r_s es del orden de la distancia interelectrónica promedio (\AA), por lo que una descripción clásica es imposible si se quiere considerar electrones localizados dentro de las distancias atómicas.

Sin embargo, los electrones de conducción en un metal no están ligados a un ion específico y pueden viajar libremente por todo el metal. El modelo de Drude asume que se conoce la posición de cada electrón únicamente en los siguientes contextos.

1. Cuando un campo electromagnético espacialmente variante es aplicado, uno debe ser capaz de especificar la posición del electrón en una escala pequeña comparada con la distancia λ con la que varían los campos. Para muchas aplicaciones, los campos electromagnéticos no varían apreciablemente en la escala de Angstroms, por lo que la precisión necesaria en la definición de la posición del electrón lleva a una inaceptablemente enorme incerteza en el momento; entonces se debe utilizar la mecánica cuántica para describir el movimiento del electrón inducido por el campo.
2. Implícitamente uno puede localizar al electrón sustancialmente dentro del camino libre medio(ℓ), por lo que se debe tener cuidado al usar argumentos clásicos cuando ocurren caminos libres medios del orden de decenas de Angstroms. Afortunadamente en los metales estos caminos libres medios son del orden de centenas de Angstroms a temperatura ambiente y aumentan conforme la temperatura disminuye.

Existe un amplio rango de fenómenos en los que el comportamiento de un electrón en un metal puede ser descrito por la mecánica clásica, sin embargo, no es inmediatamente evidente que para una cantidad N de electrones esto sea posible, pues el principio de exclusión de Pauli afecta la estadística; aunque no tiene un efecto drástico en la dinámica, el comportamiento dinámico de N electrones está determinado considerando N problemas de un electrón independiente. En particular si la solución es válida para un solo electrón, entonces será válida para el sistema de N electrones.

Por lo tanto, la estadística de Fermi-Dirac sólo afecta las predicciones del modelo cuando se requiere conocimiento de la distribución de velocidad para su evaluación. Si la razón $1/\tau$ a la que un electrón experimenta colisiones no depende de su energía, entonces el estimado del camino libre medio sólo será afectado por un cambio en el equilibrio de la función de distribución [8].

Hasta este punto las correcciones hechas a la distribución de velocidades clásica no han sido capaces de quitar las discrepancias del modelo de Drude con lo observado en metales, por lo que es inconveniente utilizar esta distribución; además, cuando se elige la distribución de velocidad de Fermi-Dirac correcta, el adherir un término de energía que depende del tiempo de relajación tiene poca importancia en muchas de las cantidades significativas de los metales. Estas cantidades están determinadas casi en su totalidad por la forma en la que los electrones están dispersos cerca del nivel de Fermi, lo cual es otra consecuencia directa del principio de exclusión de Pauli.

Para terminar, considérese una onda electromagnética plana con frecuencia ω propagándose a lo largo del eje Z a través de un medio con conductividad $\sigma(\omega)$ y constante dieléctrica $\epsilon^0(\omega)$, se definen de manera usual:

$$\vec{j}(z, \omega) = \sigma(\omega) \vec{E}(z, \omega) \quad (2.1.85)$$

La ecuación (2.1.85) es una relación de localidad, es decir, la corriente de desplazamiento en un punto está completamente determinada por el campo en ese punto. Para evitar que el medio sea isotrópico se debe asumir que $\sigma_{ij}(\omega) \neq \sigma(\omega) \delta_{ij}$ y que $\epsilon_{ij}^0(\omega) \neq \epsilon^0(\omega) \delta_{ij}$, de esta forma, las hipótesis previas son válidas para medios anisotrópicos como los cristales birrefringentes.

2.2 Plasmón de superficie.

El plasmón es una cuasipartícula resultante de la cuantización de oscilaciones de plasma, así como los fotones y los fonones son la cuantización de la luz y el calor respectivamente, y al ser una cuantización de las oscilaciones clásicas de plasma, muchas de sus propiedades se pueden derivar directamente de las ecuaciones de Maxwell.

Así pues, los plasmones de superficie son oscilaciones colectivas de electrones en un sólido o un líquido estimuladas por luz incidente, la condición de resonancia se establece cuando la frecuencia de la luz coincide con la frecuencia natural de los electrones superficiales oscilando contra la fuerza restitutiva del núcleo positivo [9].

Los polaritones de plasma son ondas electromagnéticas superficiales que se propagan en dirección paralela a la interfaz metal-dieléctrico o metal-vacío. Puesto que la onda está en la frontera del metal y el medio externo estas oscilaciones son muy sensibles a cualquier cambio en esta frontera.

Existen dos configuraciones muy conocidas para excitar ondas de plasmón de superficie, la configuración de Otto donde la luz ilumina la pared de vidrio que es regularmente un prisma y presenta reflexión total interna. Se coloca una delgada capa de metal lo suficientemente cerca pero sin tocar al prisma de forma tal que una onda de campo cercano con decaimiento exponencial pueda interactuar con las ondas de plasma en la superficie y por lo tanto excitar los plasmones.

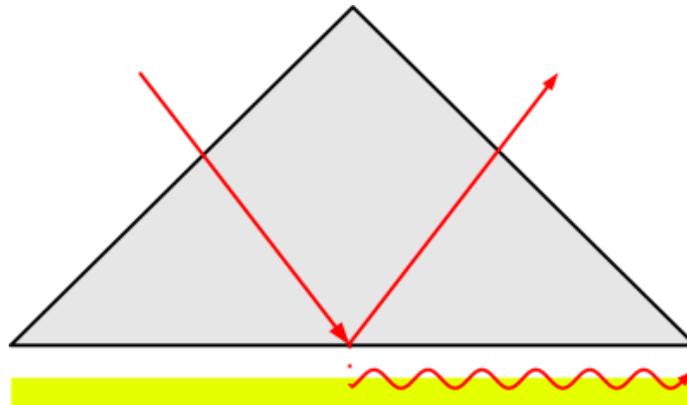


Fig. 2.2.1. Configuración de Otto. La onda de plasma se produce en la superficie del metal, del lado de la interfaz metal-dieléctrico.

En la configuración de Kretschmann, la capa de metal es evaporada en el bloque de vidrio, de nueva cuenta, la luz ilumina el prisma con reflexión total interna y la onda de campo cercano penetra la capa de metal, los plasmones son excitados en la capa externa del metal.

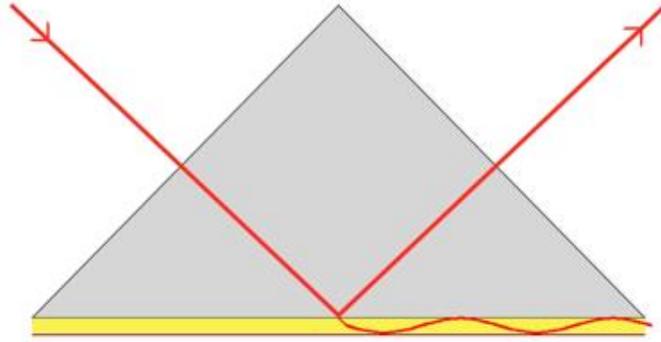


Fig. 2.2.2. Configuración de Kretschmann. La onda de plasma se produce en el lado externo de la superficie del metal.

Para describir la existencia y propiedades de los polaritones de plasma se pueden elegir varios modelos como el modelo de electrones libres de Drude-Sommerfeld; la forma más fácil de acercarse al problema es tratar a cada material como un continuo homogéneo descrito por una permitividad relativa entre el medio externo y la superficie del material dependiente de la frecuencia.

La permitividad relativa será referida desde este momento como "constante dieléctrica" y es entonces una permitividad compleja. Para que los términos que describen el plasmón de superficie electrónico existan, la parte real de la constante dieléctrica del metal debe ser negativa y su magnitud debe ser mayor que la del dieléctrico. Esta condición se cumple para la región de longitud de onda del infrarrojo en el espectro electromagnético visible para interfaces aire-metal y agua-metal.

La nemotecnia para visualizar una oscilación de plasma es imaginar un cubo de metal bajo un campo eléctrico externo; en cierta dirección, los electrones se moverán en dirección contraria, hasta cancelar el campo eléctrico dentro del metal. Ahora se retira el campo eléctrico y los electrones se moverán en dirección a su posición original, repelidos entre si y atraídos por el lado positivo creado anteriormente; esto creará una oscilación a la frecuencia de plasma del metal, hasta que la energía sea disipada. Este fenómeno cuantizado, es lo que se conoce como plasmón.

Los plasmones juegan un papel importante en las propiedades ópticas de los metales, la frecuencia por debajo de la frecuencia de plasma es reflejada, porque los electrones en el metal rebotan el campo eléctrico de la luz. La luz a frecuencia mayor a la frecuencia de plasma es transmitida, porque los electrones no pueden responder tan rápidamente para rebotarla; siendo la frecuencia de plasma de la mayoría de los metales en el ultravioleta, haciéndolos reflejantes en frecuencias de luz visible y transparentes a frecuencias mayores a las del ultravioleta.

Algunos metales como el cobre y el oro tienen transiciones electrónicas en el rango del visible, donde algunos colores (frecuencias) son absorbidos, haciéndolos de un color característico; en semiconductores, el electrón de valencia de la frecuencia de plasma está usualmente en el ultravioleta lejano, que es la razón por la que son tan reflejantes [10].

En el modelo de electrones libres de Drude-Sommerfeld, la energía del plasmón se puede estimar por la ecuación:

$$E_p = \hbar \sqrt{\frac{ne^2}{m\varepsilon_0}} = \hbar\omega_p \quad (2.2.1)$$

Con n la conductividad del electrón, e la carga elemental, m la masa del electrón ε_0 la permitividad en el espacio vacío y ω_p la frecuencia de plasma.

Un caso especial son los plasmones de superficie, que están confinados a superficies y que interactúan fuertemente con fotones resultando en polaritones, ocurren en la interface del vacío o un material con constante dieléctrica positiva y un material con constante dieléctrica negativa, usualmente metales o dieléctricos dopados.

Existen también plasmones de superficie localizados que son oscilaciones colectivas de la carga de los electrones en nanopartículas metálicas excitadas por luz. Estas nanopartículas exhiben una amplitud del campo cercano aumentada en la longitud de onda de la resonancia; este campo está altamente localizado en la nanopartícula y decae rápidamente lejos de la interfaz nanopartícula-dieléctrico en el trasfondo dieléctrico.

La amplitud del campo cercano varía dependiendo del material dieléctrico en el que se encuentran diluidas las nanopartículas; aunque la dispersión de campo lejano por la partícula es también aumentada por la resonancia. El aumento por la intensidad de la luz es un aspecto importante de los plasmones de superficie localizados y significa que estos plasmones tienen una muy alta resolución espacial, del orden de sublongitudes de onda, limitada únicamente por el tamaño y la forma de las nanopartículas [11].

Para excitar plasmones de superficie de manera resonante se puede usar un haz de electrones o de luz, típicamente luz visible o luz infrarroja. El momento del haz incidente debe coincidir con el momento del plasmón, en el caso de luz polarizada paralela al plano incidente, esto se hace posible haciendo pasar la luz por un bloque de vidrio para incrementar el número de onda y el momento. Con esto se obtiene la resonancia a una longitud de onda y ángulo dados. Luz polarizada perpendicularmente al plano de incidencia no puede excitar plasmones de superficie.

Plasmones de superficie electrónicos y magnéticos obedecen la siguiente relación de dispersión.

$$K(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \mu_1 \mu_2}{\varepsilon_1 \mu_1 + \varepsilon_2 \mu_2}} \quad (2.2.2)$$

donde ε_1 es la constante dieléctrica del dieléctrico, ε_2 es la constante dieléctrica del metal, μ_1 es la permeabilidad magnética del dieléctrico y μ_2 es la permeabilidad magnética del metal.

Los materiales más usados para crear plasmones de superficie son oro y plata, pero metales como cobre, titanio y cromo también pueden ser utilizados [12].

2.3 Resonancia de Fano.

Desde su descubrimiento por Tomas Young en 1801, la interferencia ha sido una materia fundamental en teorías y experimentos, en muchos casos, la interferencia se refiere a la interacción coherente entre dos oscilaciones sobrepuestas espectralmente o resonancias. Específicamente, la interferencia entre una resonancia amplia y una angosta pueden dar como resultado líneas distintivas de resonancia asimétrica. Estas líneas no pueden ser descritas por la fórmula Lorentziana tradicional y son referidas como resonancias de Fano.

Ugo Fano observó experimentalmente este nuevo tipo de resonancias en 1935 como una forma asimétrica distintiva en el perfil de absorción de gases nobles, y teóricamente las describió en estados cuánticos autoionizantes en 1961. Su entendimiento estuvo basado en la superposición entre un estado discreto con un estado continuo, donde interferencias constructivas y destructivas tienen lugar para posiciones de energía cerradas que resultan en un perfil asimétrico (figura 2.3.1) [13].

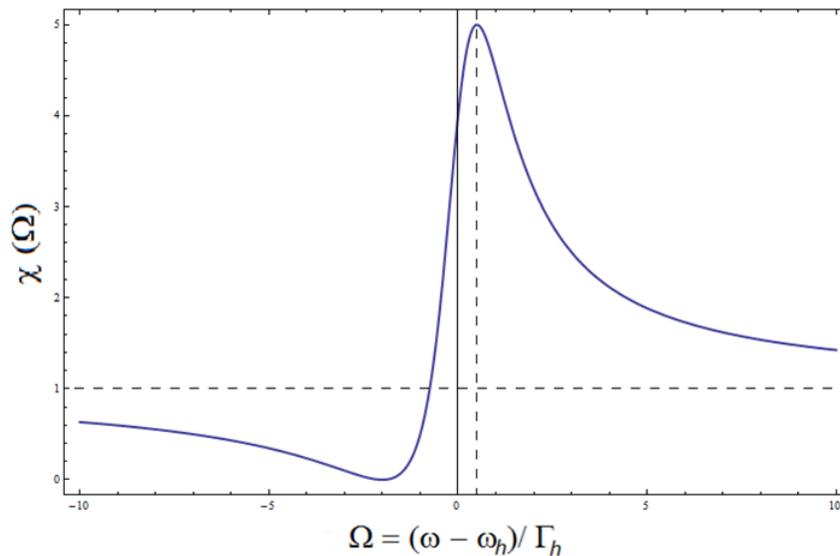


Fig. 2.3.1. Gráfica representativa del típico perfil asimétrico de una resonancia de Fano.

Hasta el fin del siglo XX este fenómeno ha sido estudiado básicamente para sistemas cuánticos, sin embargo el efecto básico de interferencia en el sistema clásico de osciladores acoplados ha sido conocido por mucho tiempo y ha sido utilizado extensivamente en sistemas mecánicos de amortiguamiento dinámico. Recientemente la interferencia de Fano ha sido aplicada exitosamente para explicar un gran número de fenómenos en varios sistemas; estos fenómenos incluyen el transporte cuántico en puntos cuánticos, cables y uniones túnel, el perfil de absorción dependiente de la energía en sistemas moleculares, nanoestructuras de grafeno de doble capa y la distribución asimétrica de la densidad de estados en sistemas de impurezas de Anderson, así como muchos sistemas ópticos como el acoplamiento fuerte entre la dispersión de Mie y Bragg en cristales fotónicos y materiales en teraHertz.

Entre todos estos sistemas, el campo de la plasmónica ha sido una de las plataformas más activas en la generación de las resonancias de Fano y aplicaciones debidas a su conveniencia para generar efectos coherentes; es sabido que nanoestructuras metálicas pueden producir

plasmones de superficie y puesto que los parámetros relevantes de interacción pueden ser ajustados cambiando la geometría y composición de las nanoestructuras, sistemas plasmónicos han probado ser la elección ideal para generar resonancias de Fano con poca dispersión. En estos sistemas las resonancias de Fano ocurren mediante la superposición espectral de modos de resonancia anchos superradiantes y angostos subradiantes que típicamente son característicos de modos dipolares y de alto orden respectivamente.

Nanoestructuras metálicas que exhiben resonancias de Fano en su respuesta óptica han recibido mucha atención recientemente debido al progreso en las técnicas de fabricación y caracterización. Estas estructuras exhiben resonancias de plasmón localizadas que se originan de oscilaciones colectivas de electrones confinados en la nanoescala, distintos modos de plasmón pueden ser obtenidos en una nanoestructura metálica y son manifestados como picos en la extinción o espectros de esparcimiento óptico.

Dependiendo de los canales de decaimiento, estos modos tienen distintos anchos de línea; modos de plasmón dipolar amplio se pueden acoplar eficientemente con el campo electromagnético externo a través de decaimientos radiativos y son comúnmente llamados "modos brillantes". Por el contrario, para modos angostos con momentos dipolares netos pequeños, los decaimientos radiativos son muy débiles y con frecuencia se les llama "modos oscuros" [14].

La presencia de ambos modos forma una base esencial para las resonancias de Fano en las nanoestructuras metálicas. Algunas teorías han predicho que una esfera metálica sólida puede presentar una fuerte resonancia de Fano debido a la interferencia de sus modos dipolares y cuadrupolares. Resonancias de Fano intrínsecas han sido observadas en nanodiscos de paladio ocasionadas por el acoplamiento entre el modo de plasmón dipolar y la transición entre bandas del paladio.

Además de sus intereses fundamentales para la física, las resonancias de Fano en nanoestructuras metálicas tienen un gran potencial en un rango de aplicaciones, la más directa es para sensores químicos y biológicos. Los anchos de línea angosta producidas por las resonancias de Fano pueden llevar a sensores plasmónicos definidos como las sensibilidades de los índices de refracción divididos por los anchos de línea de las resonancias; dichos sensores plasmónicos han sido propuestos para tener forma de nanocavidades discales.

La naturaleza destructiva de la interferencia de las resonancias plasmónicas de Fano puede suprimir el amortiguamiento radiativo y ser utilizadas para la fabricación de metamateriales con ventanas muy delgadas y casi transparentes, también, las nanoestructuras metálicas con resonancias de Fano pueden ser empleadas para aplicaciones optoelectrónicas como apagadores y modulación electro-óptica, por lo que el estudio y caracterización de las resonancias de Fano en nanoestructuras metálicas son muy importantes no sólo para el entendimiento de la interacción luz-materia en la nanoescala, sino también para el diseño de diversos instrumentos ópticos y optoelectrónicos.

La importancia de la caracterización de las resonancias de Fano en nanoestructuras metálicas plasmónicas es la introducción del rompimiento de la simetría en el sistema; este rompimiento permite la hibridación de distintos modos de plasmón y entonces lleva al acoplamiento eficiente de resonancias de plasmón amplias y angostas. Una forma muy directa de romper esta simetría es construir nanoestructuras metálicas geoméricamente asimétricas, por ejemplo, nanoestructuras metálicas en forma de elipsoides oblatos y prolatos.

Consecuentemente, se espera que estas hipótesis sean válidas para los metamateriales utilizados en este trabajo. De la misma manera, es importante visualizar la física detrás de estos efectos, por lo que se realizará una breve descripción teórica para tratar de entender de mejor forma la importancia de las resonancias de Fano presentes en estos materiales y que fueron observadas en los experimentos.

Usando el formalismo aplicado para sistemas de cristales fotónicos con estructura binaria simple, es decir, capas ordenadas de la forma *ABAB* y también para sistemas arbitrarios (figura 2.3.2), ambos en 1D, se determina la extinción χ de las ecuaciones de Fokker-Planck para la distribución de fase del campo eléctrico enfocado en el rango espectral cercano a la frecuencia de Bragg ω_h . Asumiendo contraste dieléctrico débil, estas dos condiciones son suficientes para tener un resultado analítico. Una forma de extinción compacta y cerrada puede ser obtenida por dos condiciones adicionales:

1. Desorden suficientemente fuerte comparado con el valor promedio del contraste dieléctrico, es decir:

$$\sigma_{\varepsilon_B} \gtrsim |\bar{\varepsilon}_B - \varepsilon_A| \quad (2.3.1)$$

donde σ_{ε_B} es la cantidad de orden del sistema cristalino (figura 2.3.2).

2. El espesor de las capas *B* mayor a la longitud de onda, esto es:

$$\Phi_h = \omega_h \sqrt{\varepsilon_A} \frac{w_B}{c} \gtrsim 1 \quad (2.3.2)$$

donde Φ_h se define como el promedio de la fase de incursión en las capas *B* para la resonancia de Bragg.

Este último parámetro es muy importante para el problema, pues la extinción se reduce a la función de Fano:

$$\chi(\Omega) = \frac{\sin^2 \Phi_h \sigma_{\varepsilon_B}^2 (\Omega + q)^2}{4 a \varepsilon_A^2 \Omega^2 + 1} \quad (2.3.3)$$

Con frecuencia adimensional $\Omega = (\omega - \omega_h)/\Gamma_h$ y el parámetro de Fano:

$$q = -\cot \Phi_h \left(1 + \frac{|\bar{\varepsilon}_B - \varepsilon_A|^2}{\sigma_{\varepsilon_B}^2} \right) - \frac{1}{\Phi_h} \left(\frac{2\varepsilon_A |\bar{\varepsilon}_B - \varepsilon_A|^2}{\sigma_{\varepsilon_B}^2} \right) \quad (2.3.4)$$

El ancho relativo de la resonancia Γ_h/ω_h está dado por:

$$\frac{\pi h w_B^2 \sigma_{\varepsilon_B}}{4 a^2 \varepsilon_A^2} \quad (2.3.5)$$

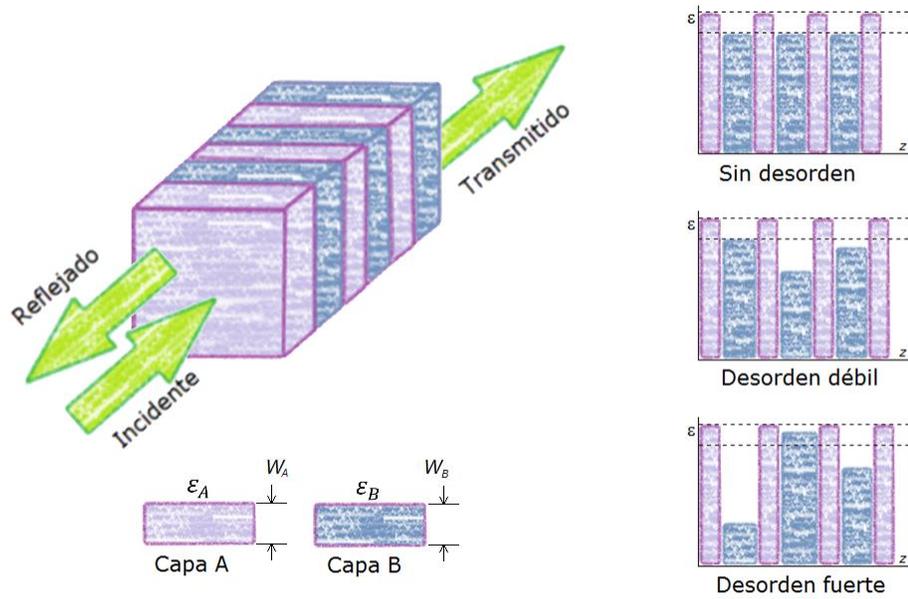


Fig. 2.3.2. Esquema simple de un cristal fotónico con estructura binaria simple de capas ordenadas de la forma ABAB en 1D y los distintos tipos de desorden.

Una expresión del tipo de la ecuación (2.3.3) fue obtenida por Fano para describir las líneas asimétricas en espectros de autoionización, después el formalismo de Fano fue exitosamente aplicado para la interpretación de las propiedades espectrales características de varios objetos incluidos sistemas 3D.

El parámetro de asimetría q gobierna la forma espectral (figura 2.3.3), y su valor está determinado por los parámetros específicos del objeto en consideración y de la fase de incursión Φ_h .

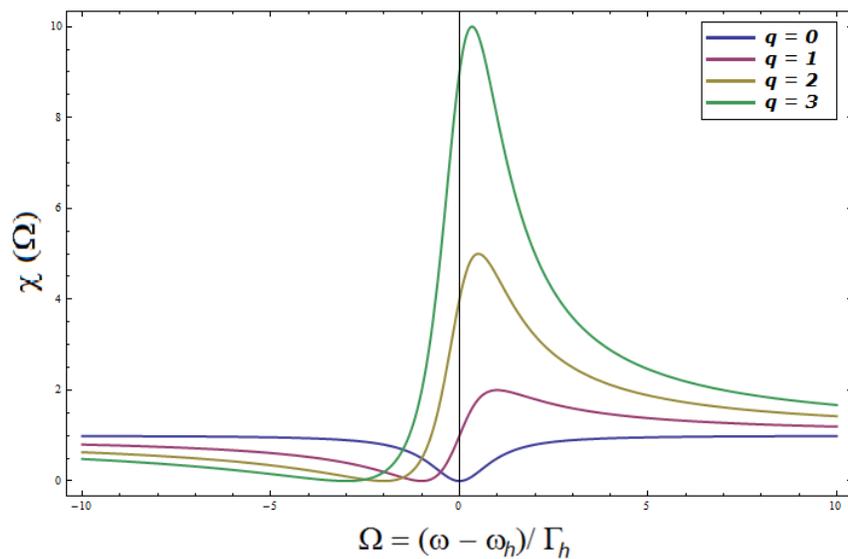


Fig. 2.3.3. Gráfica que muestra la variación del parámetro de simetría q .

Lejos de la condición de Bragg, es decir, $\Omega \gg q$ entonces la ecuación (2.3.3) se reduce a:

$$\chi = \frac{\sin^2 \Phi_h \sigma \varepsilon_B}{4a \varepsilon_A^2} \quad (2.3.6)$$

Cerca de la frecuencia de Bragg, correspondiente a $\Omega = 0$, la longitud de localización puede crecer o decrecer como se describe en el espectro de Fano. Una explicación general de este efecto es la interferencia entre los eventos de dispersión determinando el trasfondo amplio de Fabry-Perot y dispersión coherente múltiple, esencial cerca de la resonancia de Bragg; la condición crucial para esta interferencia es la ausencia de desorden w , es decir, la ausencia de desorden en el ancho de las capas [15].

El origen microscópico del mejoramiento y supresión de la localización en la longitud de onda de Bragg es un tanto sutil, el análisis se vuelve más simple cuando el contraste medio desaparece, es decir, $\varepsilon_B = \varepsilon_A$ y el parámetro de Fano es $q = -\cot \Phi_h$ entonces se pueden separar dos casos; en el primero $\cos \Phi_h = 0$, esto es cuando $\frac{w_B}{a} = \frac{2k+1}{2h}$, $k = 0, 1, 2 \dots$ y a la frecuencia de Bragg ω_h , los nodos del campo eléctrico están centrados en las capas B . Esta onda es insensible a fluctuaciones de ε_B^j y no decae, es decir, $q = 0$ y por lo tanto $\chi_{(\Omega=0)} = 0$ (figura 2.3.4).

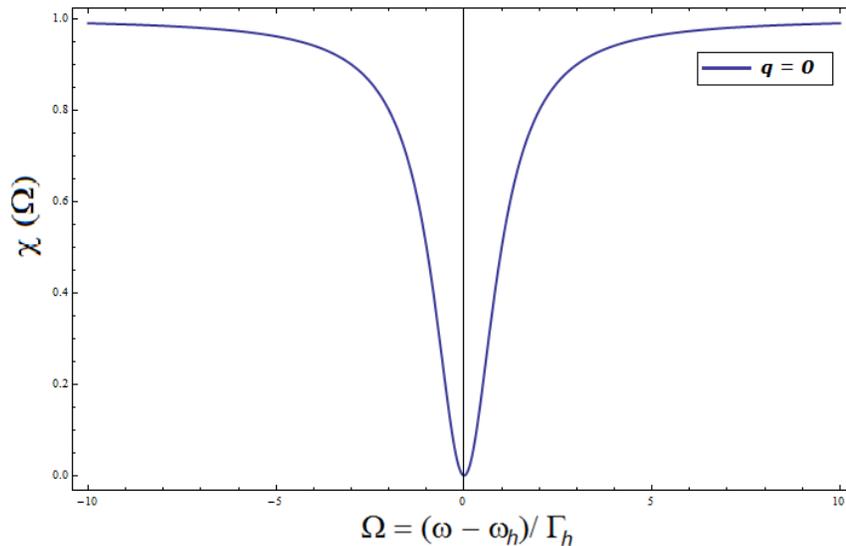


Fig. 2.3.4. Gráfica del parámetro de simetría $q = 0$.

Lo anterior se puede interpretar como el efecto Borrmann generalizado para sistemas desordenados. El efecto Borrmann convencional es el mejoramiento de la transmisión para estructuras absorbedoras periódicas en el límite de mejoramiento. Similarmente, es conocida la supresión de la localización cerca del límite para sistemas desordenados 1D.

En el caso en que $\sin \Phi_h = 0$, es decir, cuando $\frac{w_B}{a} = \frac{k}{h}$, $k = 0, 1, 2 \dots$ el coeficiente lineal en contraste con el coeficiente de reflexión de una sola capa r_j desaparece y el término de segundo orden $r_j \propto w_B^2 (\varepsilon_B^j - \varepsilon_A)^2$ se vuelve importante y es crucial que el valor promedio de

este parámetro sea no cero, es decir, que la amplitud promedio del coeficiente de reflexión sea el mismo para todas las capas. Interferencia constructiva de las ondas reflejadas lleva al pico en la extinción $\chi(\omega)$, esto es desorden no convencional del mejoramiento inducido de Bragg, determinado por las fluctuaciones de la permitividad ε_B^j . Valores arbitrarios de la fase ϕ_h corresponden al perfil de Fano, determinado por la relación entre el efecto Borrmann de supresión y el desorden inducido de mejoramiento de Bragg.

El régimen de Fano prevé que el espesor de las capas B es del orden de la longitud de onda de la luz, para valores muy grandes y muy pequeños de $\frac{w_B}{\lambda}$ la interferencia no debería ser relevante; valores grandes de $\frac{w_B}{\lambda}$ corresponden al régimen de óptica geométrica, el ancho relativo de las bandas de Bragg $\frac{\Gamma_h}{\omega_h}$ crece con h , para h grande, el ancho de línea de la banda se vuelve comparable con la distancia entre bandas, y las distintas resonancias de Fano se traslapan y desvanecen. El caso opuesto de capas B muy delgadas, $w_B \ll \lambda$, es similar al régimen de dispersión de Rayleigh para sistemas 1D y el término de segundo orden de la reflectividad r_j en la capa B puede ser despreciado; como consecuencia el desorden de contraste inducido es apagado y la extinción sólo está determinada por el efecto Borrmann llevando al valle en $\chi(\omega)$.

Cuando el contraste dieléctrico promedio en la j -ésima capa está presente, $\varepsilon_B^j \neq \varepsilon_A$, los resultados anteriores permanecen cualitativamente iguales; en el régimen de Fano $w_B \sim \lambda$ el contraste dieléctrico afecta el valor del parámetro de Fano, y para contraste muy grande, el parámetro también es grande llevando al pico en extinción y a la aumentación de Bragg. Sin embargo, la ecuación (2.3.3) únicamente es válida cuando el promedio del contraste dieléctrico no es grande comparado con el desorden. En el régimen de Rayleigh, es decir, cuando $w_B \ll \lambda$, el espectro de extinción tiene un máximo de Bragg con un valle en el límite debido al efecto Borrmann.

Estos resultados se pueden resumir como sigue: para capas B de poco grosor (régimen de Rayleigh), el espectro de extinción tiene una banda angosta originada por el efecto Borrmann y para contraste promedio distinto de cero, una banda de Bragg adicional. Para el grosor comparable con la longitud de onda (régimen de Fabry-Perot) la extinción tipo Fano depende fuertemente de la relación $\frac{w_B}{\lambda}$ la cual es causada por la interpolación del efecto Borrmann y el contraste inducido por desorden. Finalmente, para grosor grande (óptica geométrica), la característica de Fano se desvanece, esta transición del régimen de dispersión de Rayleigh a la óptica geométrica ha sido discutida para cristales fotónicos.

Esta teoría permite interpretar los resultados como resonancias de Fano, desviación sustancial del régimen de Fano está presente sólo para la banda de Bragg de primer orden cuando el valor de $\frac{w_B}{a}$ es pequeño, y es consistente con el régimen de Rayleigh, la forma de las bandas de Bragg es estrictamente periódica y con variaciones de w_B se pueden observar ciclos completos, cada ciclo incluye la siguiente secuencia.

Mejoramiento simétrico ($q \rightarrow -\infty$) correspondiente al trasfondo tipo senoidal de Fabry-Perot; línea asimétrica con alas planas de longitud de onda larga y pasos de longitud de onda corta ($q < 0$); supresión simétrica ($q = 0$); línea asimétrica con alas planas de longitud de onda corta y pasos de longitud de onda larga ($q \rightarrow \infty$) (figura 2.3.5). Este es el mapeo de la banda de Bragg por el contorno tipo senoidal de Fabry-Perot y es muy similar al factor q de la resonancia de Fano en sistemas atómicos para líneas de Rydberg interactuando con el continuo con fase de dependencia energética.

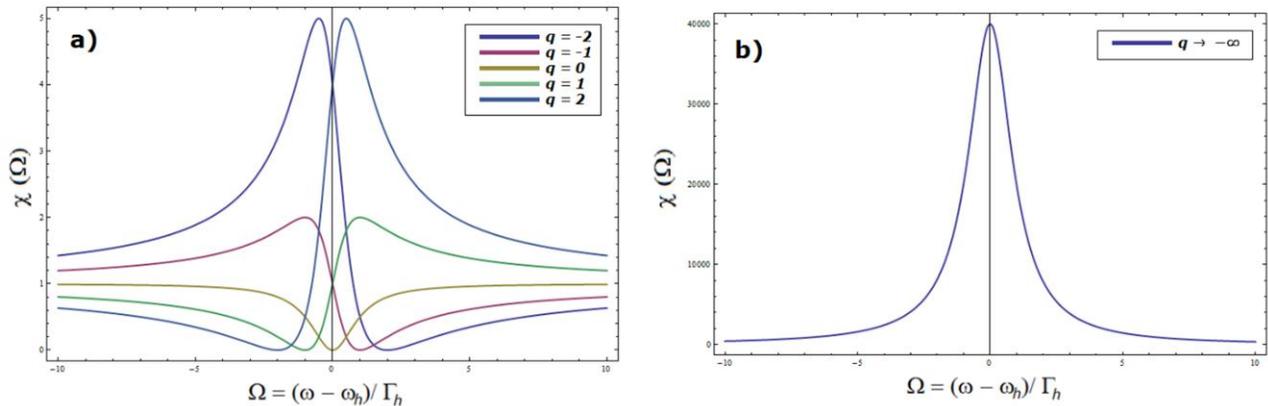


Fig. 2.3.5. Gráficas del parámetro de simetría. a) Se muestra la gráfica cuando $q < 0$, $q = 0$ y $q > 0$. b) Se muestra la gráfica cuando $q \rightarrow -\infty$.

Cuando $\frac{w_B}{a}$ cambia de 0 a la unidad, una cantidad h de periodos del trasfondo pasan a través del máximo de Bragg de orden h lo cual demuestra h ciclos completos de la transformación de forma en completo acuerdo con la ecuación (2.3.4).

En las últimas décadas, la teoría de Ugo Fano se ha esparcido gradualmente fuera de los límites de la física atómica, y ha estimulado un interés renovado en las resonancias electromagnéticas acopladas, las cuales están presentes en metamateriales, estructuras fotónicas y sistemas plasmónicos, en particular, perfiles asimétricos de dispersión en nanoestructuras metálicas excitadas por un campo electromagnético a frecuencias ópticas.

Las resonancias de Fano en nanoestructuras metálicas han generado un gran interés en particular dada la relación con los sensores ópticos, los cuales tomando ventaja de las líneas de resonancia, pueden ofrecer una significativa mejoría en la sensibilidad.

Aunque se han hecho extensivos estudios experimentales y numéricos con estructuras metálicas complejas en el orden de la sub longitud de onda, sólo hay pocos intentos de describir teóricamente estas resonancias.

Asumiendo que el Hamiltoniano de un cristal periódico puede ser aproximado por el Hamiltoniano de un único átomo, los niveles energéticos de un cristal pueden ser degenerados o muy cercanos a la energía base. Si el nivel atómico 0 es el caso no degenerado (nivel energético s o banda s) el problema a resolver es muy sencillo pues sólo basta resolver una ecuación.

Si se busca estudiar niveles provenientes de un nivel p , el cual es el caso triplemente degenerado, entonces se obtienen 3 ecuaciones homogéneas cuyas soluciones arrojan las combinaciones lineales de los niveles p . Para una banda d , se debe resolver un problema secular de 5×5 y así sucesivamente. En la práctica, regularmente se resuelve un problema secular de 6×6 que incluye ambos niveles s y d para obtener la estructura de bandas de un metal de transición. A este proceso se le llama hibridación [8].

Es entonces altamente deseable desarrollar una técnica rigurosa para el cálculo directo de las frecuencias de radiación electromagnética en las cuales ocurren dichas resonancias [16].

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que aunque las nanoestructuras metálicas presentan cierta cristalinidad, la interacción entre estas estructuras es significativamente pequeña y no se presenta el fenómeno de hibridación.

Dicho lo anterior, se descartará el proceso de hibridación para birrefringencia y se demostrará en capítulos posteriores que aunque el desarrollo anterior está pensado para extinción, el mismo desarrollo también produce líneas asimétricas para birrefringencia.

Capítulo 3 Teoría de Medio Efectivo.

Este capítulo trata el formalismo matemático de la teoría de medio efectivo de Maxwell-Garnett, los límites y las ventajas de este modelo, base de este trabajo.

3.1 Justificación al uso de la teoría de Medio Efectivo.

La teoría de medio efectivo de Maxwell-Garnett, también conocida como aproximación de Clausius-Mossotti, es el método más utilizado que describe propiedades macroscópicas de materiales compuestos que es desarrollado a partir de promediar los múltiples valores de los constituyentes que conforman directamente al material; a este nivel de constituyentes, los valores de los materiales varían y son inhomogéneos, por lo que un cálculo preciso de los muchos constituyentes es prácticamente imposible.

Sin embargo, se han desarrollado teorías que pueden producir aproximaciones aceptables que describen parámetros útiles y propiedades del material compuesto como un todo; en este sentido, las aproximaciones de medio efectivo son modelos físicos de un medio basados en las propiedades y en la fracción relativa de sus componentes que se derivan de cálculos [17].

Esta aproximación ha sido ampliamente utilizada para estudiar las propiedades de mezclas isotrópicas de dos componentes, donde los componentes tienen coeficientes dieléctricos tensoriales o escalares con sus ejes principales alineados a los ejes de los elipsoides [18].

3.2 Modelo de Maxwell-Garnett.

Las propiedades ópticas de un medio homogéneo e isotrópico están determinadas cuando los valores del índice de refracción n y el coeficiente de absorción k , correspondientes a luz de todas las frecuencias, son conocidos.

Considérese un medio compuesto por una sustancia A en solución con otra C , de forma que las moléculas de cada sustancia están distribuidas aleatoriamente. Sea el número de moléculas de A y C presentes por unidad de volumen en la forma amorfa estándar \mathfrak{N}_A y \mathfrak{N}_C respectivamente y sea el número de moléculas presentes por unidad de volumen del medio compuesto $\mu_A \mathfrak{N}_A$ y $\mu_C \mathfrak{N}_C$ respectivamente. Se asumirá que μ_A y μ_C son constantes dentro del medio, más específicamente, se asumirá que a una longitud r_0 muy pequeña en comparación con una longitud de onda de luz, se puede encontrar que para todos los valores de r mayores que r_0 , el número de moléculas de A contenidas por una superficie esférica situada completamente dentro del medio con un radio r y su centro situado en cualquier punto, es independiente de la posición; entonces $\frac{4}{3} \pi \mu_A \mathfrak{N}_A r^3$ depende sólo de r y similarmente para C .

Supóngase que cuando ondas electromagnéticas viajan a través de este medio, los momentos de una molécula promedio de A y C en la vecindad del punto (x, y, z) son:

$$f_A(t) \equiv (f_{A1}, f_{A2}, f_{A3}) \quad (3.2.1)$$

$$f_C(t) \equiv (f_{C1}, f_{C2}, f_{C3}) \quad (3.2.2)$$

Entonces f_A y f_C son proporcionales a E' la fuerza eléctrica excitando a la molécula promedio, esto es:

$$f_A = \theta_A E' \quad (3.2.3)$$

$$f_C = \theta_C E' \quad (3.2.4)$$

La polarización $f'(t)$ del medio compuesto está dada por:

$$f'(t) = \mu_A \mathfrak{N}_A f_A(t) + \mu_C \mathfrak{N}_C f_C(t) \quad (3.2.5)$$

Escribiendo E para E_0 en la ecuación general:

$$E' = E_0 + \frac{4}{3} \pi f' \quad (3.2.6)$$

se obtiene:

$$E' = E_0 + \frac{4}{3} \pi (\mu_A \mathfrak{N}_A \theta_A + \mu_C \mathfrak{N}_C \theta_C) E' \quad (3.2.7)$$

y luego:

$$f'(t) = \frac{\mu_A \mathfrak{N}_A \theta_A + \mu_C \mathfrak{N}_C \theta_C}{1 - \frac{4}{3} \pi (\mu_A \mathfrak{N}_A \theta_A + \mu_C \mathfrak{N}_C \theta_C)} E \quad (3.2.8)$$

Pero las ecuaciones del Maxwell para el medio compuesto son:

$$4\pi \frac{df'(t)}{dt} + \frac{dE}{dt} = c \nabla \times H \quad (3.2.9)$$

$$\frac{dH}{dt} = -c \nabla \times E \quad (3.2.10)$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío, la ecuación (3.2.9) se puede escribir como:

$$N'^2 \frac{dE}{dt} = c \nabla \times H \quad (3.2.11)$$

Cuando se pone:

$$\frac{N'^2 - 1}{N'^2 + 2} = \frac{4}{3} \pi (\mu_A \mathfrak{N}_A \theta_A + \mu_C \mathfrak{N}_C \theta_C) \quad (3.2.12)$$

y si se escribe:

$$N' \equiv n'(1 - ik') \quad (3.2.13)$$

entonces n' y k' son el índice de refracción y el coeficiente de absorción del medio compuesto. El mismo análisis se puede hacer si $N_A \equiv n_A(1 - ik_A)$ y $N_C \equiv n_C(1 - ik_C)$, donde n_A , k_A y n_C , k_C son las constantes ópticas de A y C , entonces:

$$\frac{N_A^2 - 1}{N_A^2 + 2} = \frac{4}{3} \pi \mathfrak{N}_A \theta_A \quad (3.2.14)$$

$$\frac{N_C^2 - 1}{N_C^2 + 2} = \frac{4}{3} \pi \mathfrak{N}_C \theta_C \quad (3.2.14)$$

Sustituyendo las dos expresiones anteriores en la ecuación (3.2.12) se tiene que:

$$\frac{N'^2 - 1}{N'^2 + 2} = \mu_A \frac{N_A^2 - 1}{N_A^2 + 2} + \mu_C \frac{N_C^2 - 1}{N_C^2 + 2} \quad (3.2.15)$$

Si ahora se hace la suposición de que C es una sustancia transparente e isotrópica con índice de refracción v y A es un metal, omitiendo el sufijo A y haciendo $\mu_C = 1 - \mu$:

$$\frac{N'^2 - 1}{N'^2 + 2} = \mu \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} + (1 - \mu) \frac{v^2 - 1}{v^2 + 2} \quad (3.2.16)$$

o también

$$\frac{N'^2 - v^2}{N'^2 + 2} = \mu \frac{N^2 - v^2}{N^2 + 2} \quad (3.2.17)$$

Cuando μ es muy pequeña, la expresión (3.2.17) se reduce a:

$$N'^2 - v^2 = (v^2 + 2) \mu \frac{N^2 - v^2}{N^2 + 2} \quad (3.2.18)$$

Estas ecuaciones proporcionan las constantes ópticas del medio metalíferoso en el estado amorfo, cuando la estructura es granular las ecuaciones (3.2.17) y (3.2.18) son reemplazadas por:

$$\frac{N'^2 - v^2}{N'^2 + 2v^2} = \mu \frac{N^2 - v^2}{N^2 + 2v^2} \quad (3.2.19)$$

$$N'^2 - v^2 = 3v^2 \mu \frac{N^2 - v^2}{N^2 + 2v^2} \quad (3.2.20)$$

Comparando las ecuaciones (3.2.17) y (3.2.19) muestra que las propiedades ópticas de un medio metalíferoso, conteniendo una proporción dada μ de volumen del metal, varían dependiendo de si el metal está en pequeñas esferas o en un estado de subdivisión molecular, excepto cuando $\mu = 1$. Entonces si el metal está en solución en agua o vidrio, el color del medio compuesto cambiará conforme empiece la cristalización; sin embargo, cuando $v = 1$, en ambos casos las ecuaciones (3.2.17) y (3.2.19) se reducen a:

$$\frac{N'^2 - 1}{N'^2 + 2} = \mu \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \quad (3.2.21)$$

De aquí se sigue que las propiedades ópticas de un metal en un estado en el que su gravedad específica tiene cualquier valor conocido, son inalteradas por un cambio en la estructura de amorfo a granular.

La proporción de volumen del metal presente en los vidrios coloreados y en las soluciones es pequeña, entonces se obtendrán expresiones de las constantes ópticas del medio compuesto en los estados granular y amorfo a partir de las ecuaciones (3.2.18) y (3.2.20).

Sea $N'' \equiv n''(1 - ik'')$ las constantes ópticas del medio compuesto cuando está en su estado amorfo, entonces reemplazando N' por N'' en la ecuación (3.2.18) se tiene que:

$$\{n''(1 - ik'')\}^2 - v^2 = N'' - v^2 = (2 + v^2)\mu \frac{N^2 - v^2}{N^2 + 2} = (2 + v^2)\mu(\alpha' - 2i\beta') \quad (3.2.22)$$

Igualando las partes real e imaginaria se tiene que:

$$\alpha' = \frac{n''^2(1 - k''^2) - v^2}{(2 + v^2)\mu} = \frac{\{n^2(k^2 + 1)\}^2 + n^2(k^2 + 1)(v^2 - 2) - 2v^2}{\{n^2(k^2 - 1)\}^2 + 4n^4k^2} \quad (3.2.23)$$

$$\beta' = \frac{n''^2 k''}{(2 + v^2)\mu} = \frac{n^2 k(v^2 + 2)}{\{n^2(k^2 - 1)\}^2 + 4n^4 k^2} \quad (3.2.24)$$

Entonces:

$$n''^2(1 - k''^2) = v^2 + (2 + v^2)\mu\alpha' \quad (3.2.25)$$

$$n''^2 k'' = (2 + v^2)\mu\beta' \quad (3.2.26)$$

Despreciando el término μ^2 se obtiene:

$$n'' k'' = \frac{(2 + v^2)}{v} \cdot \mu\beta' \quad (3.2.27)$$

$$n'' = v \left\{ 1 + \frac{(2 + v^2)}{2v^2} \cdot \mu\alpha' \right\} \quad (3.2.28)$$

Los valores de $N' \equiv n'(1 - ik')$ de las constantes ópticas correspondientes al estado granular son:

$$n' k' = 3\mu v \beta \quad (3.2.29)$$

$$n' = v \left(1 + \frac{3}{2} \cdot \mu \alpha \right) \quad (3.2.30)$$

donde:

$$\alpha = \frac{\{n^2(k^2+1)\}^2 - \{n^2(k^2-1)\}v^2 - 2v^4}{\{n^2(k^2-1) - 2v^2\}^2 + 4n^4k^2} \quad (3.2.31)$$

$$\beta = \frac{3v^2n^2k}{\{n^2(k^2-1) - 2v^2\}^2 + 4n^4k^2} \quad (3.2.32)$$

Entonces, cuando luz con longitud de onda λ atraviesa el medio metalíferoso de espesor d , la intensidad de la luz se reduce con proporción $e^{-4\pi d \frac{n''k''}{\lambda}}$ o $e^{-4\pi d \frac{n'k'}{\lambda}}$ dependiendo si el material está en solución o con los agregados esféricos.

Supóngase ahora que dos tipos monocromáticos de luz con longitudes de onda λ_1 y λ_2 están atravesando una distancia d en un medio absorbente reducido en intensidad por e^{-K_1d} y e^{-K_2d} respectivamente; el medio absorbente reduce la proporción de la intensidad a razón de $e^{-(K_1-K_2)d}$, y como se aprecia, es una función dependiente de d . Esto quiere decir que la coloración del medio depende de su espesor.

Teniendo en cuenta que se trata de dos medios que tienen el mismo color cuando cualquiera de los valores de λ_1 y λ_2 , la razón $K_1 : K_2$ es la misma para cualquier medio, es decir, para un espesor dado la luz transmitida será precisamente del mismo color. Entonces a partir de las ecuaciones (3.2.23), (3.2.24), (3.2.25) y (3.2.26) se tiene la razón:

$$\left(\frac{n''k''}{\lambda} \right)_{\lambda=\lambda_1} : \left(\frac{n''k''}{\lambda} \right)_{\lambda=\lambda_2} \quad (3.2.33)$$

la cual es independiente de v . Entonces un metal subdividido molecularmente produce la misma coloración por luz transmitida en todos sus "solventes" no dispersivos transparentes e isotrópicos, sin importar sus índices de refracción [19]; cuando un metal en solución comienza a cristalizarse de forma que el metal esté en pequeñas esferas, los solventes dejarán de tener la misma coloración pues la razón:

$$\left(\frac{n'k'}{\lambda} \right)_{\lambda=\lambda_1} : \left(\frac{n'k'}{\lambda} \right)_{\lambda=\lambda_2} \quad (3.2.34)$$

no es independiente de v .

Sea entonces ε_1 la permitividad de un medio homogéneo y sea ε_2 la permitividad de las partículas disueltas en el medio. En este caso considérense partículas metálicas de forma elipsoidal, entonces se puede reescribir la ecuación (3.2.21) como:

$$\mu \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} = \frac{\varepsilon_1 - \bar{\varepsilon}}{2\varepsilon_1 + \bar{\varepsilon}} \quad (3.2.35)$$

La solución a esta ecuación está dada por:

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 \frac{2(1-\mu)\varepsilon_1 + (1+2\mu)\varepsilon_2}{(2+\mu)\varepsilon_1 + (1-\mu)\varepsilon_2} \quad (3.2.36)$$

Por otro lado, para radiación electromagnética, el índice de refracción se puede definir como:

$$n = \sqrt{\varepsilon_1 \mu_1} \quad (3.2.37)$$

Si se considera un medio donde la permeabilidad $\mu_1 = 1$ a frecuencias del espectro electromagnético visible, entonces la ecuación (3.2.36) se escribe simplemente como:

$$n = \sqrt{\varepsilon_1} \quad (3.2.38)$$

A partir de la ecuación (2.1.46) se define y se reescribe $\tilde{\varepsilon}$ la constante dieléctrica compleja como [20]:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = (n + ik)^2 \quad (3.2.39)$$

De la ecuación (3.2.38) se obtienen ε_1 y ε_2

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (3.2.40)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (3.2.41)$$

y

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2}} \quad (3.2.42)$$

$$k = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2}} \quad (3.2.43)$$

Ahora, para partículas elipsoidales sean a_x , a_y y a_z los ejes de simetría alineados con los ejes x, y, z del marco de referencia, y sea un campo eléctrico uniforme $E_0 = (E_{0x}, E_{0y}, E_{0z})$ aplicado a la estructura compuesta.

Para estos elipsoides se define la siguiente función [20]:

$$R(s) = \sqrt{(s + a_x^2)(s + a_y^2)(s + a_z^2)} \quad (3.2.44)$$

y los factores de despolarización a lo largo de los ejes como:

$$L_x = \frac{a_x a_y a_z}{2} \int_0^{+\infty} \frac{ds}{(s + a_x^2)R(s)} \quad (3.2.45)$$

$$L_y = \frac{a_x a_y a_z}{2} \int_0^{+\infty} \frac{ds}{(s + a_y^2)R(s)} \quad (3.2.46)$$

$$L_z = \frac{a_x a_y a_z}{2} \int_0^{+\infty} \frac{ds}{(s + a_z^2)R(s)} \quad (3.2.47)$$

Nótese que $L_x + L_y + L_z = 1$ y de acuerdo con Stratton [22], un campo eléctrico uniforme aparece dentro de los elipsoides el cual puede escribirse en componentes como:

$$E_{ix} = \frac{E_{0x}}{1 + L_x(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/\varepsilon_1} \quad (3.2.48)$$

$$E_{iy} = \frac{E_{0y}}{1+L_y(\varepsilon_2-\varepsilon_1)/\varepsilon_1} \quad (3.2.49)$$

$$E_{iz} = \frac{E_{0z}}{1+L_z(\varepsilon_2-\varepsilon_1)/\varepsilon_1} \quad (3.2.50)$$

Como los elipsoides están altamente diluidos en el medio homogéneo, considérese el caso en el que $\mu \ll 1$, entonces se evalúa el valor promedio del campo eléctrico con las siguientes relaciones:

$$\langle E_x \rangle = \mu E_{ix} + (1 - \mu)E_{0x} \quad (3.2.51)$$

$$\langle E_y \rangle = \mu E_{iy} + (1 - \mu)E_{0y} \quad (3.2.52)$$

$$\langle E_z \rangle = \mu E_{iz} + (1 - \mu)E_{0z} \quad (3.2.53)$$

Lo anterior implica que no se toma en cuenta la interacción entre cada uno de los elipsoides debido a que hay una baja concentración y los elipsoides se comportarán de manera independiente en todo el espacio.

Con lo anterior, se pueden definir permitividades a lo largo de los ejes como ε_x , ε_y y ε_z entonces reescribiendo las expresiones (3.2.51), (3.2.52) y (3.2.53) se tiene que:

$$\langle E_x \rangle = \frac{E_{0x}}{1+L_x(\varepsilon_x-\varepsilon_1)/\varepsilon_1} \quad (3.2.54)$$

$$\langle E_y \rangle = \frac{E_{0y}}{1+L_y(\varepsilon_y-\varepsilon_1)/\varepsilon_1} \quad (3.2.55)$$

$$\langle E_z \rangle = \frac{E_{0z}}{1+L_z(\varepsilon_z-\varepsilon_1)/\varepsilon_1} \quad (3.2.56)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3.2.48), (3.2.49) y (3.2.50) en las expresiones (3.2.51), (3.2.52) y (3.2.53) y comparando con (3.2.54), (3.2.55) y (3.2.56) para todo el material compuesto se tiene que:

$$\varepsilon_j = \varepsilon_1 + \mu(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \frac{1}{1+(1-\mu)L_j(\varepsilon_2-\varepsilon_1)/\varepsilon_1} \quad (3.2.57)$$

o también:

$$\varepsilon_j = \varepsilon_1 + \mu(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \frac{1}{1+L_j(\varepsilon_2-\varepsilon_1)/\varepsilon_1} + O(\mu^2) \quad (3.2.58)$$

donde $j = x, y, z$. El resultado anterior es válido únicamente para elipsoides alineados altamente diluidos.

Los factores de despolarización dados por las ecuaciones (3.2.45), (3.2.46) y (3.2.47) pueden ser simplificados si se considera el caso en el que se tienen elipsoides de rotación con $a_x = a_y$. Entonces se define la excentricidad de estos elipsoides como $e = a_z/a_x = a_z/a_y$ y las expresiones para los factores de despolarización quedan como:

$$L_x = L_y = \frac{e}{2} \int_0^{+\infty} \frac{d\xi}{(\xi+1)^2(\xi+e^2)^{1/2}} \quad (3.2.59)$$

Cuando se tienen elipsoides oblatos, es decir, para $e < 1$ la ecuación (3.2.59) se escribe como:

$$L_x = L_y = \frac{e}{4q^3} \left[\pi - 2eq - 2 \operatorname{arctg} \frac{e}{q} \right] \quad (3.2.60)$$

y para elipsoides prolatos, es decir, para $e > 1$ se tiene que:

$$L_x = L_y = \frac{e}{4p^3} \left[2ep + \ln \frac{e-p}{e+p} \right] \quad (3.2.61)$$

donde $p = \sqrt{e^2 - 1}$ y $q = \sqrt{1 - e^2}$. Además, se puede verificar que $2L_x + L_z = 1$ para cualquier valor de e .

Para elipsoides con forma generalizada, es decir, cuando $0 < a_x < a_y < a_z$, $0 < e = a_x/a_y < 1$ y $0 < g = a_y/a_z < 1$ las expresiones para los factores de despolarización son:

$$L_x = \frac{1}{1-e^2} - \frac{e}{(1-e^2)\sqrt{1-e^2g^2}} E(v, q) \quad (3.2.62)$$

$$L_y = \frac{e(1-e^2g^2)}{(1-e^2)(1-g^2)\sqrt{1-e^2g^2}} E(v, q) - \frac{eg^2}{(1-g^2)\sqrt{1-e^2g^2}} F(v, q) - \frac{e^2}{1-e^2} \quad (3.2.63)$$

$$L_z = \frac{eg^2}{(1-g^2)\sqrt{1-e^2g^2}} [F(v, q) - E(v, q)] \quad (3.2.64)$$

con $v = \arcsin \sqrt{1 - e^2g^2}$ y $q = \sqrt{\frac{1-g^2}{1-e^2g^2}}$ y las funciones:

$$F(v, q) = \int_0^v \frac{dx}{\sqrt{1-q^2 \sin^2 \alpha}} = \int_0^{\sin v} \frac{dx}{\sqrt{(1-x^2)(1-q^2x^2)}} \quad (3.2.65)$$

$$E(v, q) = \int_0^v \sqrt{1 - q^2 \sin^2 \alpha} \, d\alpha = \int_0^{\sin v} \frac{\sqrt{1-q^2x^2}}{\sqrt{1-x^2}} \, dx \quad (3.2.66)$$

y se comprueba nuevamente que $L_x + L_y + L_z = 1$.

Capítulo 4 Desarrollo.

En este capítulo se describirá el arreglo experimental utilizado para medir la birrefringencia en los nanocompositos, también se hará una descripción de la simulación computacional realizada con base en lo descrito en los capítulos 2 y 3, además se señalarán algunas de las características de las muestras utilizadas.

4.1 Arreglo experimental.

Un experimento simple fue realizado para medir la birrefringencia $\Delta n^\alpha = n_p - n_s$ en metamateriales compuestos por nanocompositos metálicos de Au y Ag embebidos en matrices de SiO₂ (cuarzo) y α -Al₂O₃ (zafiro alfa) [23],[24]. Los subíndices s y p representan las componentes de la polarización propia en las que puede separarse el haz de luz incidente como se muestra en la figura 4.1.1; el haz incidente viaja en dirección \bar{k} normal a los polarizadores y a la superficie de los nanocompositos. El superíndice α es el ángulo del haz incidente y el eje X .

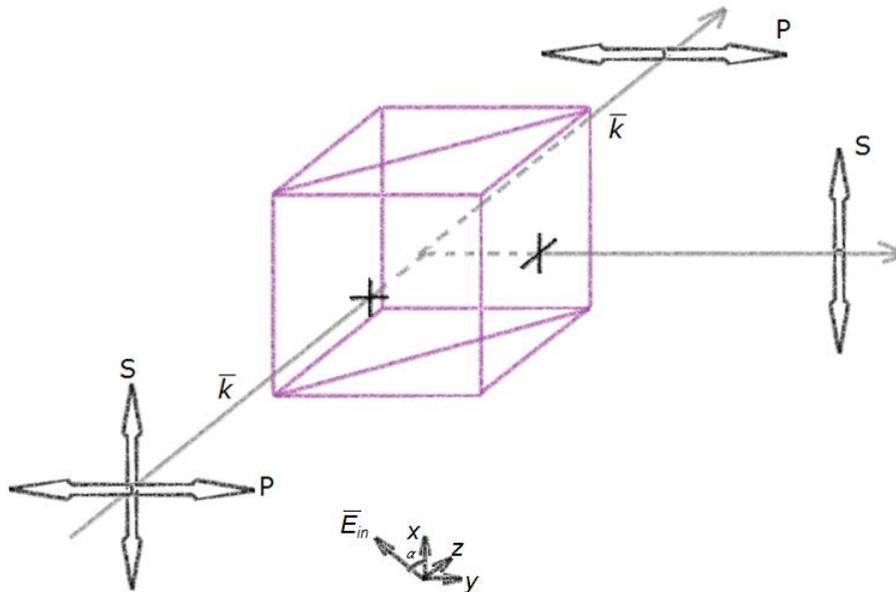


Fig. 4.1.1. Diagrama simple de la polarización propia del haz incidente. Se muestra el diagrama para los polarizadores empleados durante el experimento. Nótese que al girar 90° el polarizador respecto a su base, la polarización propia p se convierte en polarización propia s y viceversa.

La orientación del campo eléctrico incidente E_{in} estará determinada por la orientación del polarizador, esto se traduce como las dos componentes de la polarización propia del nanocomposito $E_s = \hat{E}_{in} \cdot \hat{s}$ y $E_p = \hat{E}_{in} \cdot \hat{p}$. La polarización p experimentará un índice de refracción n_p y la polarización s experimentará un índice de refracción n_s . Para relacionar estos índices de refracción con la intensidad de la luz medida, se definen los factores de transmisión complejos de estas dos polarizaciones como:

$$\bar{E}_s(\alpha) = A_s e^{-\left(\frac{i\pi L \Delta n \alpha}{\lambda}\right)} E_s \hat{s} \quad (4.1.1)$$

y

$$\bar{E}_p(\alpha) = A_p e^{-\left(\frac{i\pi L \Delta n \alpha}{\lambda}\right)} E_p \hat{p} \quad (4.1.2)$$

En su forma general, este experimento consiste en un arreglo de dos polarizadores; un polarizador que se orienta en 0° y 90° respecto a otro polarizador fijo, al que llamaremos analizador para hacer distinción. Por simplicidad, al arreglo experimental mostrado en la figura 3.1.2, en adelante se le hará referencia como "arreglo P-A" o simplemente "P-A".



Fig. 4.1.2. Diagrama simple del arreglo experimental general P-A. Con esta configuración (P-A paralelo y P-A perpendicular respectivamente), se mide la intensidad.

Cuando el arreglo P-A está alineado en paralelo, la intensidad detectada está dada por:

$$I(\alpha, 0) = A_s^2 \sin^4 \alpha + A_p^2 \cos^4 \alpha + \frac{1}{2} A_s A_p \sin^2 2\alpha \cos \frac{2\pi L \Delta n \alpha}{\lambda} \quad (4.1.3)$$

y cuando el arreglo P-A está alineado perpendicularmente, la intensidad detectada está dada como:

$$I\left(\alpha, \frac{\pi}{2}\right) = \frac{1}{4} \sin^2 2\alpha \left[A_s^2 + A_p^2 - 2A_s A_p \cos \frac{2\pi L \Delta n \alpha}{\lambda} \right] \quad (4.1.4)$$

De la ecuación 6.1.3 se obtienen A_p^2 y A_s^2 para $\alpha = 0$ y $\alpha = \frac{\pi}{2}$ respectivamente. Si se considera $\alpha = \frac{\pi}{4}$ en la ecuación 6.1.4 se obtiene la birrefringencia máxima medida.

$$\Delta n^{max} = \frac{\lambda}{2\pi L} \cos^{-1} \left[\frac{A_s^2 + A_p^2}{2A_s A_p} - \frac{2I_{meas}}{A_s A_p} \right] \quad (4.1.5)$$

donde A_s^2 y A_p^2 son los espectros de intensidad de emisión máximo y mínimo respectivamente para P-A paralelo coincidentes con el mínimo de intensidad para P-A perpendicular; I_{meas} es la intensidad máxima de emisión para P-A perpendicular y L es el espesor de la capa de nanopartículas [25].

Para tomar los espectros de absorción de las muestras, se retira el analizador (figura 4.1.3) y se gira la muestra de 0° a 90° en intervalos de 10 grados cada vez.

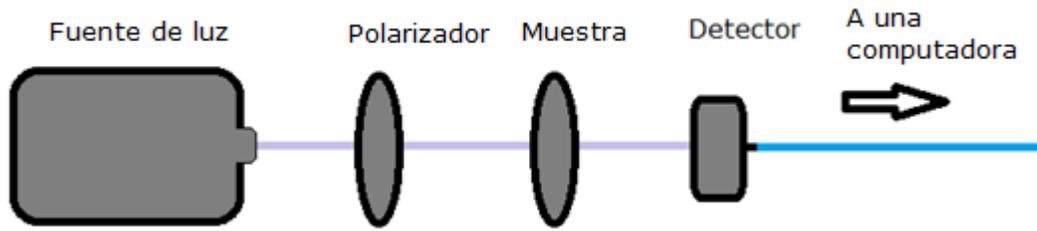


Fig. 4.1.3. Diagrama simple del arreglo experimental P-A, para tomar espectros de absorción.

Los instrumentos utilizados para tomar las medidas fueron un espectrómetro modelo USB2000+, una fuente de luz UV-visible modelo DH-2000-BAL, fibras ópticas de 600 μm y 1000 μm y el programa computacional SpectraSuite, todos de la empresa Ocean Optics, además de polarizadores, bases y postes de la marca Newport. Posteriormente, para el análisis de los datos tomados, se utilizó el programa Origin Pro.

Las muestras utilizadas fueron sintetizadas mediante la técnica de implantación de iones en el acelerador Pelletron[®] de la marca NEC 9SDH-2, en el Instituto de Física, UNAM (IFUNAM) con una energía de 1.5 y 2 MeV. Posteriormente se les da un tratamiento térmico para que los iones metálicos hagan nucleación.

Después se bombardea la muestra con iones de un material dieléctrico para deformar las NPs en este caso, las NPs son elipses de revolución prolatas. Detalles relacionados con la síntesis y caracterización por medio de la técnica de implantación de iones han sido publicados previamente [26],[27]. Las características de las muestras sobre las que se realizará este estudio se muestran enseguida:

- Sistema uno (Ag muestra 1 y muestra 2 en SiO₂)
 - Afluencia NPs Ag²⁺ a 2 MeV: 1.45×10^{17} (at/cm²)
 - Irradiación con iones Si³⁺ a 8 MeV y con afluencias de 0.1×10^{16} y 1.45×10^{17} (iones/cm²), formando un ángulo de 80° respecto a la normal para deformar las NPs esféricas.
 - Espesor (FWHM): 140 nm
- Sistema dos (Au muestra 1 y muestra 2 en SiO₂)
 - Afluencia NPs Au²⁺ a 2 MeV: 1.65×10^{17} (at/cm²)
 - Irradiación con iones Si⁺ a 10 y 12 MeV y con afluencias de 1.26×10^{16} y 2×10^{17} (iones/cm²), formando un ángulo de 80° respecto a la normal para deformar las NPs esféricas.
 - Espesor (FWHM): 140 nm
- Sistema tres (Au en α -Al₂O₃)
 - Afluencia NPs Au²⁺ a 1.5 MeV: 6×10^{16} (at/cm²)
 - Irradiación con iones Si³⁺, a 12MeV y con afluencia de 4.5×10^{16} iones/cm², formando un ángulo de 73° respecto a la normal para deformar las NPs esféricas.
 - Espesor (FWHM): 127nm

4.2 Simulación computacional.

Para construir el modelo computacional, como se dijo en el capítulo 2, se asume que se tienen elipsoides de rotación en un caso oblatos y en otro prolato, ambos con $a_x = a_y$. Se introducen las ecuaciones (3.2.60) y (3.2.61) en la ecuación (3.2.57) junto con los valores de las constantes dieléctricas ε_1 y ε_2 , obtenidas previamente por medio de diversos experimentos [28],[29], en un archivo del lenguaje de programación Mathematica donde se puede hacer una visualización previa de la forma de las gráficas y luego generar tablas de datos.

También se obtienen las constantes dieléctricas ε_x y ε_z . Estas constantes se introducen en la ecuación (3.2.36) donde se obtienen las partes real e imaginaria de los índices de refracción y los coeficientes de absorción respecto a los ejes x y z , es decir, n_x , n_z , k_x y k_z . En las figuras 4.2.1 y 4.2.2 sólo se muestran las partes real e imaginaria de los índices de refracción, no se muestran los coeficientes de absorción. Después se obtienen los potenciales efectivos n_{eff} y k_{eff} para los ejes x y z respectivamente, dados por las ecuaciones (3.2.42) y (3.2.43) (figura 4.2.3).

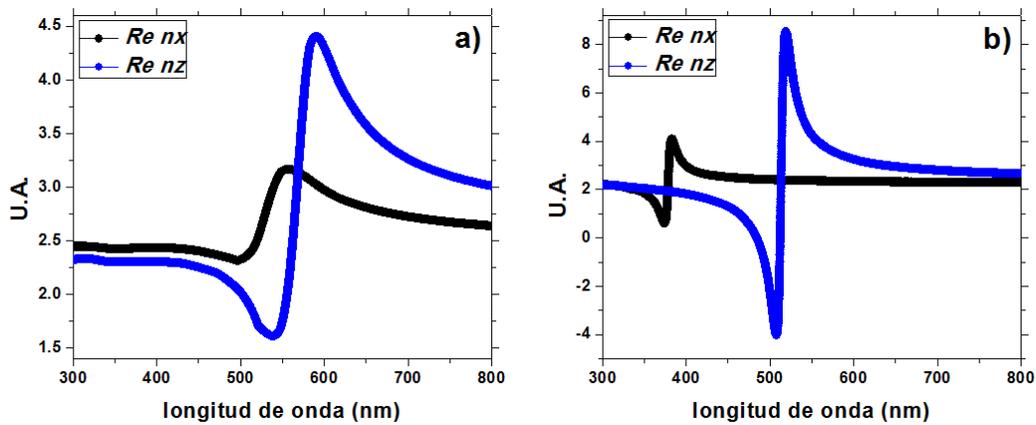


Fig. 4.2.1. Gráficas de la simulación de la parte real de los índices de refracción para partículas prolato obtenidas con los parámetros experimentales y las ecuaciones descritas en el capítulo 5. a) Au en SiO₂ y b) Ag en SiO₂.

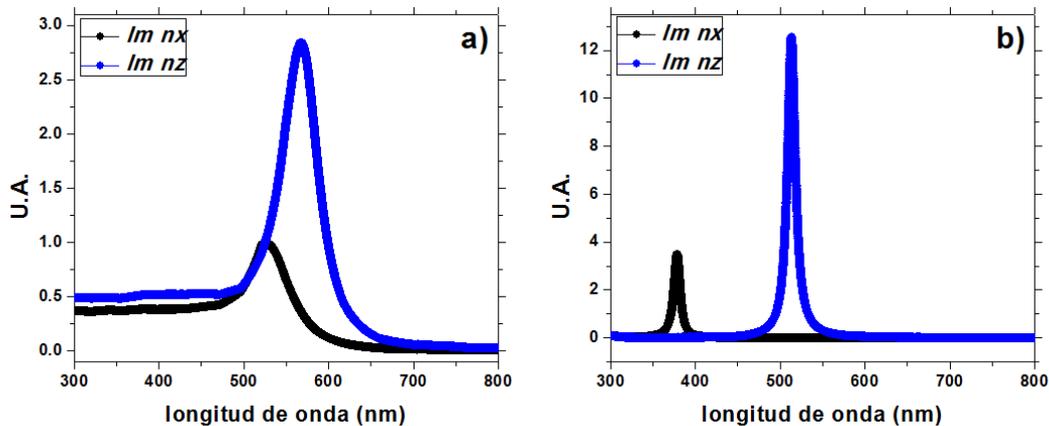


Fig. 4.2.2. Gráficas de la simulación de la parte imaginaria de los índices de refracción para partículas prolato obtenidas con los parámetros experimentales y las ecuaciones descritas en el capítulo 5. a) Au en SiO₂ y b) Ag en SiO₂.

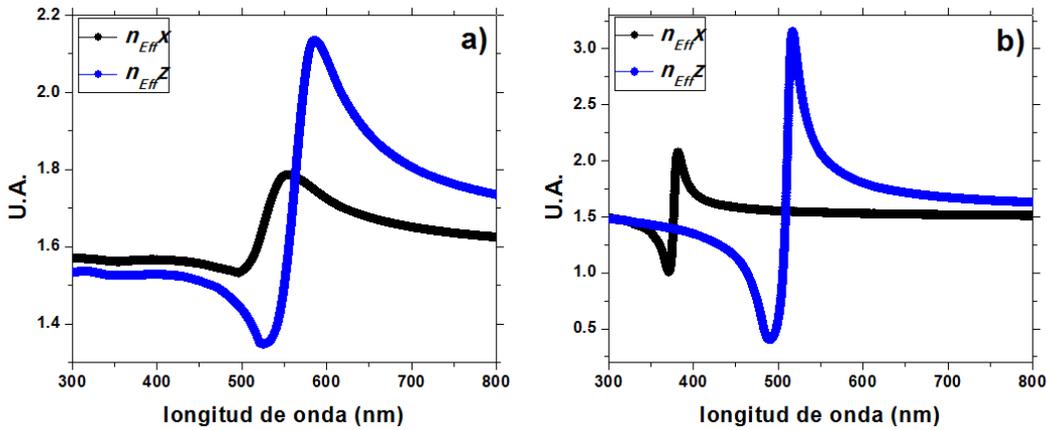


Fig. 4.2.3. Gráficas de la simulación de los potenciales efectivos de los índices de refracción para partículas prolatas obtenidas con los parámetros experimentales y las ecuaciones descritas en el capítulo 5. a) Au en SiO₂ y b) Ag en SiO₂. Tampoco se muestran los potenciales efectivos para los coeficientes de absorción.

Posteriormente se hace una superposición de forma que se tendrá Δk y Δn dados como:

$$\Delta n = n_{effz} - n_{effx} \quad (4.2.1)$$

y

$$\Delta k = k_{effz} - k_{effx} \quad (4.2.2)$$

En la figura 3.2.4 se muestra la superposición de los potenciales efectivos sólo para el índice de refracción. Después se obtiene el valor absoluto de estos potenciales (figura 4.2.5) porque el índice de refracción debe ser positivo para estos metamateriales; este Δn es a lo que se le conoce como birrefringencia.

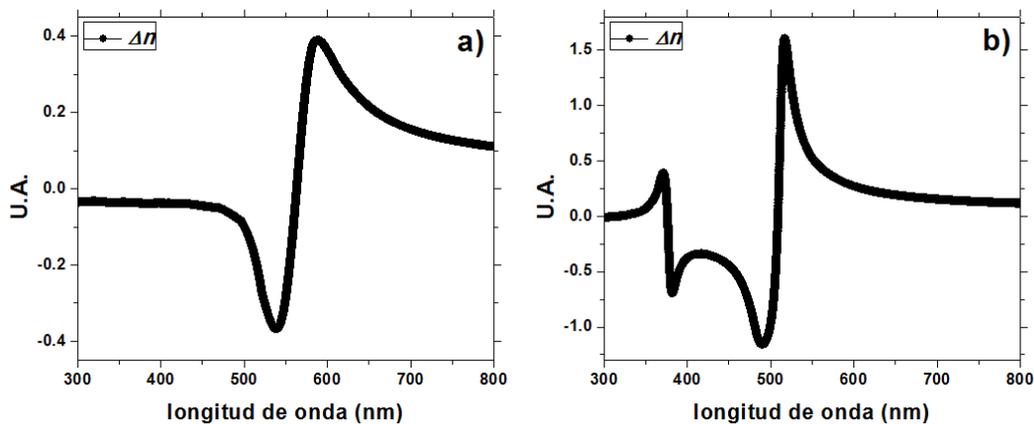


Fig. 4.2.4. Gráficas de la simulación de la superposición de los potenciales efectivos de los índices de refracción para partículas prolatas obtenidas con los parámetros experimentales y las ecuaciones descritas en el capítulo 5. a) Au en SiO₂ y b) Ag en SiO₂.

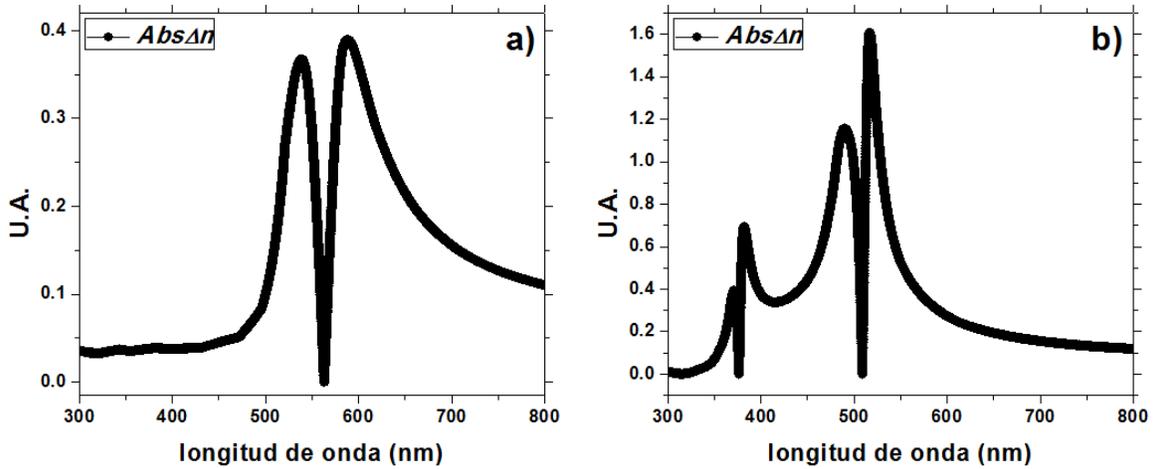


Fig. 4.2.5. Gráficas de la simulación del valor absoluto de la superposición de los potenciales efectivos para partículas prolatas obtenidas con los parámetros experimentales y las ecuaciones descritas en el capítulo 5. a) Au en SiO₂ y b) Ag en SiO₂.

Luego se graficaron los datos en el paquete gráfico Origin pro para obtener más detalles. Sin embargo, las gráficas aparecían con discontinuidades que no eran deseadas, por lo que corrigieron dichos datos de forma que las discontinuidades desaparecieron.

Una vez corregidos los errores se agregaron más puntos a cada una de las gráficas pues debido a la poca cantidad de parámetros que se tenían dados en la bibliografía, las gráficas parecían ser cuadradas como se muestra en la figura 4.2.6 y se necesitaba hacer gráficas suaves.

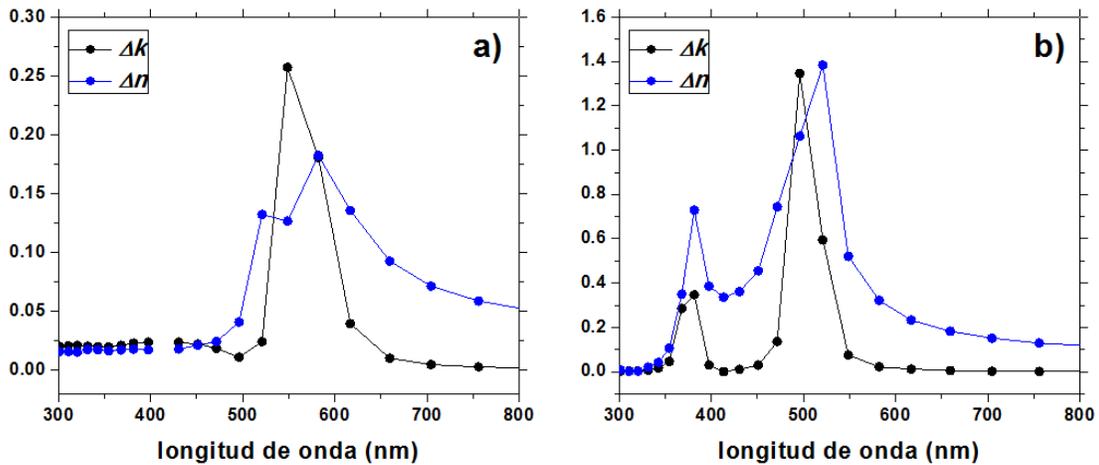


Fig. 4.2.6. Gráficas iniciales de la simulación de partículas prolatas obtenida únicamente con los parámetros experimentales y las ecuaciones descritas en el capítulo 5. a) Au en SiO₂ y b) Ag en SiO₂.

Si se busca agregar más puntos a una gráfica existen varios métodos; uno de ellos es utilizar ecuaciones para hacer una extrapolación matemática de cada punto dado generando unos cuantos puntos más. La desventaja de este método es que para la cantidad de puntos que se tienen da una cantidad de puntos nuevos aún muy pequeña y las gráficas generadas no son suaves como se muestra en la figura 4.2.7. Entonces se utilizó otro método que consiste en

tomar los parámetros experimentales como extremos de un intervalo y se dividió ese intervalo en un número entero arbitrario y positivo.

Para el caso de este trabajo, dichos intervalos están divididos en 2000 puntos haciendo un total de 20,000 puntos por cada una de las gráficas de la simulación (figura 4.2.8).

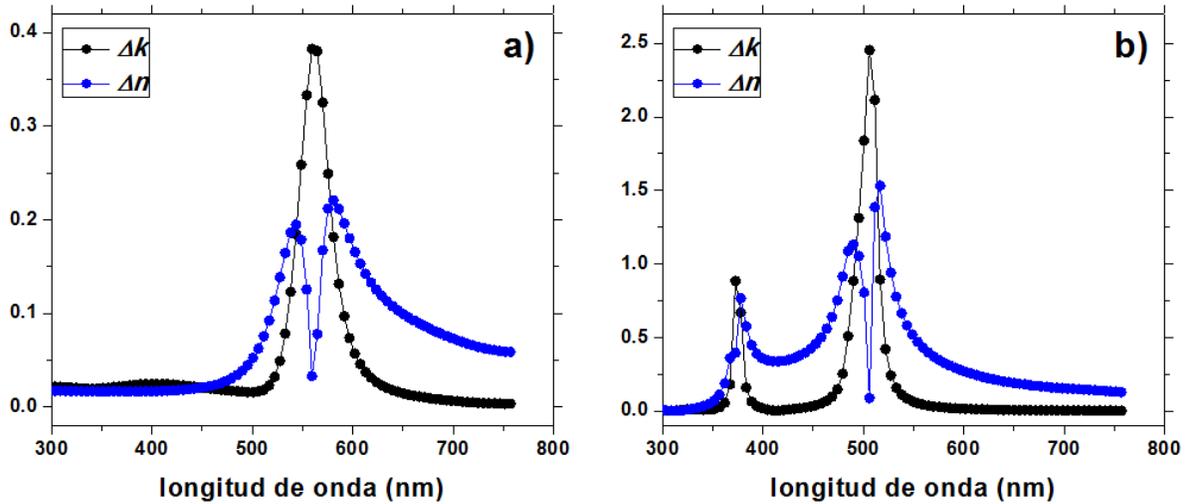


Fig. 4.2.7. Gráficas de la simulación de partículas prolatas haciendo una extrapolación matemática de los parámetros y las ecuaciones descritas en el capítulo 5. a) Au en SiO₂ y b) Ag en SiO₂.

Debido a que los datos experimentales de las constantes dieléctricas de la matriz de α -Al₂O₃ se obtuvieron en un periodo posterior al término de las correcciones hechas a la simulación de las NPs embebidas en SiO₂, no es necesario mostrar una gráfica con pocos puntos para este tipo de matriz; al hacer una simulación con otro tipo de matriz, esencialmente se esperaba tener un resultado diferente, pero sin saber qué tipo de resultado.

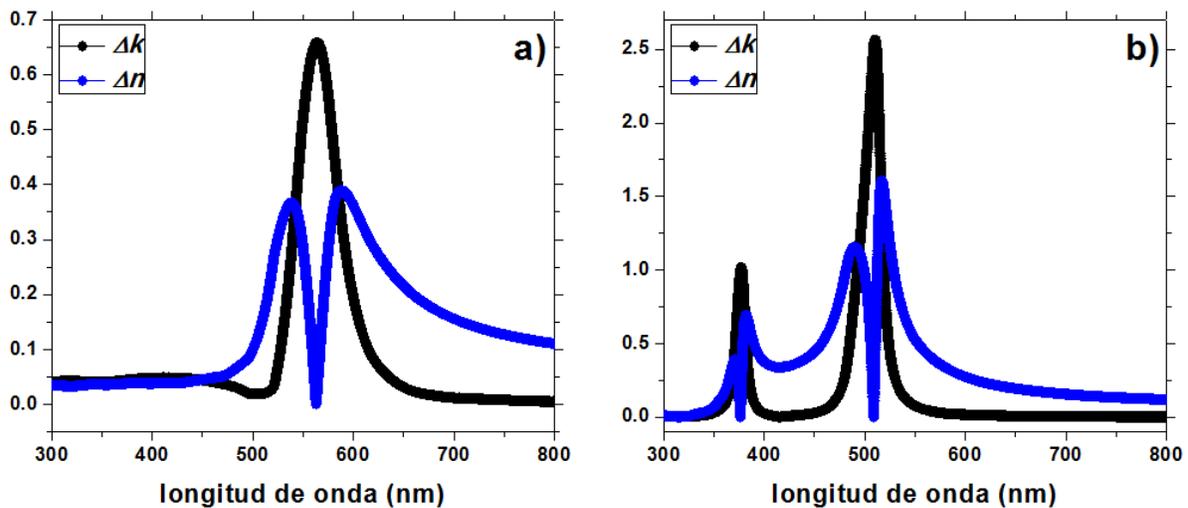


Fig. 4.2.8. Gráficas de la simulación de partículas prolatas haciendo una extrapolación matemática de los parámetros y las ecuaciones descritas en el capítulo 5 con 20,000 puntos. a) Au en SiO₂ y b) Ag en SiO₂.

Es posible ajustar con más detalle los datos experimentales dados por [28] si se considera agregar la aportación de las transiciones interbanda a la función dieléctrica, es decir, si se toma en cuenta que:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{Drude}(\omega) + \varepsilon_{Interbanda}(\omega) \quad (4.2.3)$$

Entonces se tienen resultados similares a lo realizado con la simulación computacional descrita anteriormente.

Esto quiere decir que hay una equivalencia entre la descripción matemática realizada en este trabajo de tesis y los resultados físicos obtenidos en un trabajo de tesis de maestría [30]. Como ejemplo, para la función dieléctrica de Ag (figura 4.2.9), se utiliza la ecuación:

$$\varepsilon_{Ag}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} + \sum_{j=1,4} \frac{f_j \omega_p^2}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\gamma_j \omega} \quad (4.2.4)$$

donde el término de la sumatoria representa las correcciones debidas a la contribución de electrones cercanos al núcleo considerando 4 oscilaciones interbanda.

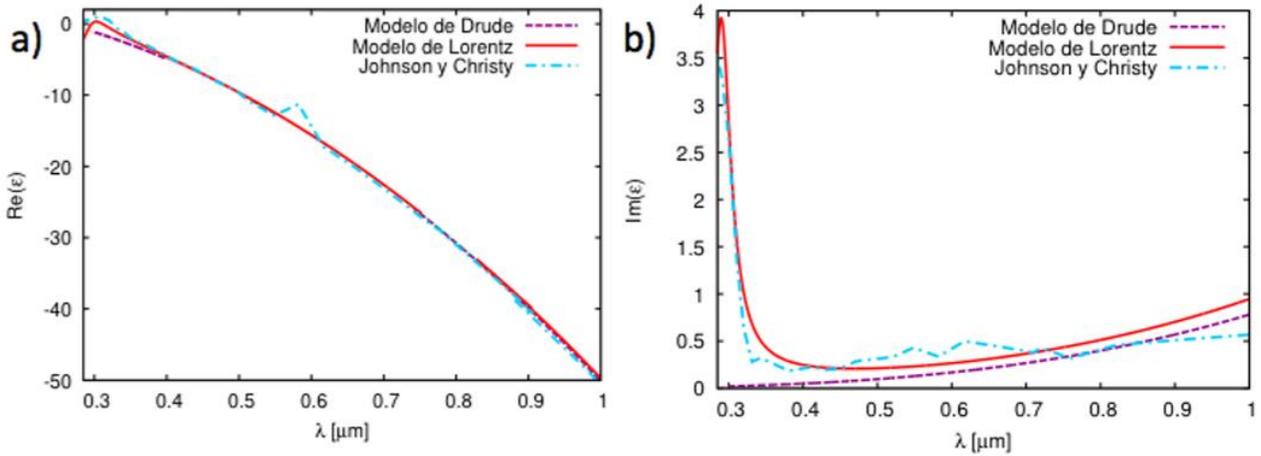


Fig. 4.2.9. Gráficas de la parte real a) y la parte imaginaria b) de los ajustes a los modelos teóricos de la función dieléctrica para Ag y las respectivas curvas experimentales dadas por [28].

Para Au (figura 4.2.10), las contribuciones interbanda son más importantes, pues hay transiciones interbanda significativas entre los 330 nm y 470 nm. Se utiliza la expresión:

$$\varepsilon_{Au}(\lambda) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\lambda_p^2 (1/\lambda^2 + i/\xi_p \lambda)} + \sum_{j=1,2} \frac{A_j}{\lambda_j} \frac{e^{i\phi_j}}{(1/\lambda_j - 1/\lambda - i/\xi_j)} + \frac{e^{-i\phi_j}}{(1/\lambda_j + 1/\lambda + i/\xi_j)} \quad (4.2.5)$$

donde $\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p}$ es la longitud de onda de plasma, $\xi_p = \frac{2\pi c}{\gamma_p}$ es la constante de amortiguamiento a frecuencia de plasma $\lambda_j = \frac{2\pi c}{\omega_j}$ son las longitudes de onda de las transiciones interbanda con sus respectivas constantes de amortiguamiento $\xi_j = \frac{2\pi c}{\gamma_j}$ y el término $A_j = \frac{C_j}{\omega_j}$ es un parámetro adimensional que representa puntos de amplitud críticos.

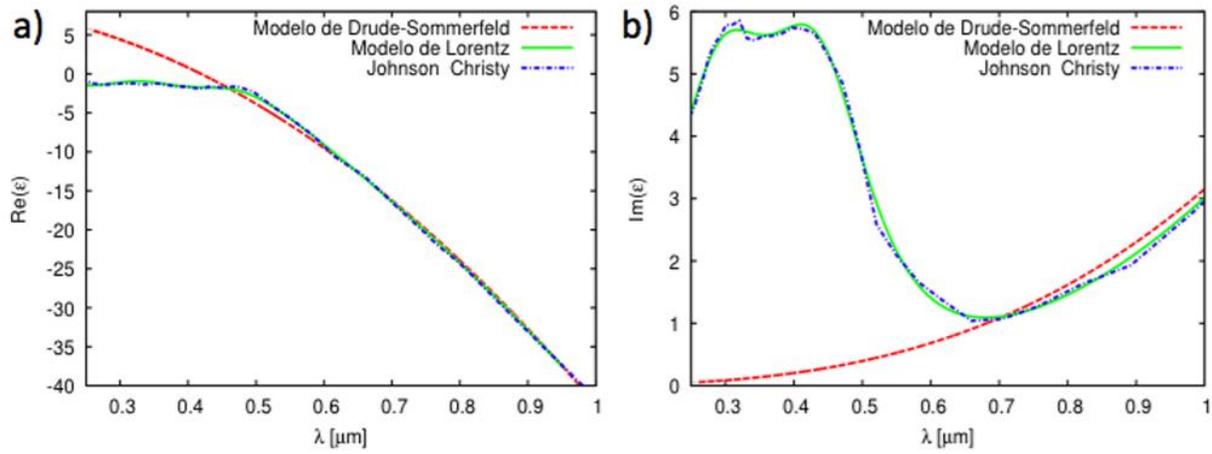


Fig. 4.2.10. Parte real a) y parte imaginaria b) de los ajustes a los modelos teóricos de la función dieléctrica para Au y sus respectivas curvas experimentales dadas por [28].

Capítulo 5 Resultados y discusión.

El método de análisis de los datos obtenidos con el experimento descrito en el capítulo 4 es el siguiente:

Cualitativamente se observa dónde se encuentra el máximo de absorción de cada muestra; esto también es un indicativo de donde se encuentra el plasmón de superficie. Aunque en principio con cualquier longitud de onda que se elija se obtiene el mismo resultado, es de mayor interés seleccionar una longitud de onda cercana a la zona donde se encuentra este máximo. Como ejemplo, para una muestra de Au en SiO₂, las longitudes de onda que se eligieron fueron 516 nm para el eje menor y 600 nm para el eje mayor. Posteriormente, se grafican los espectros de intensidad con respecto a cada ángulo como se muestra en la figura 5.1, y se hace una normalización de 0 a 1 para fines de practicidad. Este mismo proceso se realizó para las muestras de Ag en SiO₂ y para la muestra de Au en α -Al₂O₃.

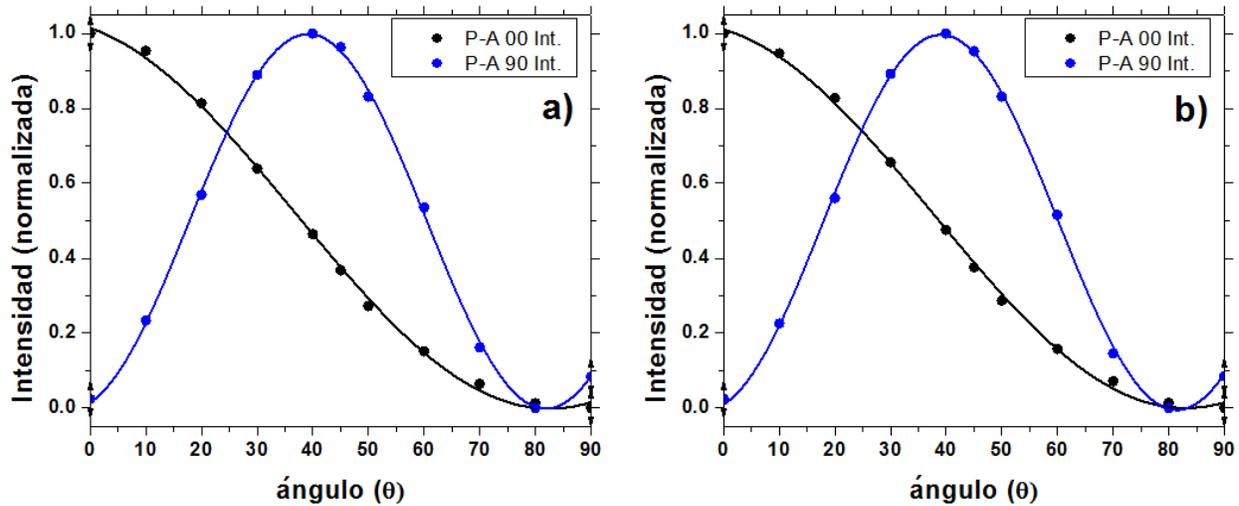


Fig. 5.1. Gráficas normalizadas de intensidades contra ángulo de una muestra de nanopartículas de Au embebidas en SiO₂ a) 516 nm para el eje menor y b) 600 nm para el eje mayor. P-A 00 indica que el arreglo P-A está en configuración paralela mientras que P-A 90 indica que el arreglo P-A está en configuración perpendicular.

Una vez que se han graficado las intensidades respecto a los ángulos del arreglo P-A paralelo y cruzado, se usan los datos de la intensidad del arreglo P-A paralelo al ángulo donde el arreglo P-A cruzado muestra dos mínimos o cero. Estos datos serán los términos A_s^2 y A_p^2 de la ecuación 4.1.5 y el ángulo donde la intensidad del arreglo P-A perpendicular es máximo, será I_{meas} en la misma ecuación 4.1.5.

Dado que el $\cos^{-1} \theta$ está definido cuando $0 < \theta < 1$, aunque no es estrictamente necesario, se hace una normalización del argumento del $\cos^{-1} \theta$ de la ecuación 4.1.5. De otra forma, si los valores del argumento son mayores que 1 o menores que 0, la ecuación 4.1.5 queda indefinida; con esto se obtiene el cambio en la birrefringencia (Δn) con respecto a la longitud de onda de cada muestra.

Para obtener el cambio en la absorción se toman los datos de la absorción en los mismos ángulos que los términos A_s^2 y A_p^2 donde la absorción será mínima y máxima respectivamente

como se muestra en la figura 5.2, por lo que haciendo una suma de los dos gráficos se tiene una superposición y por lo tanto un cambio en la absorción (Δk) de la muestra.

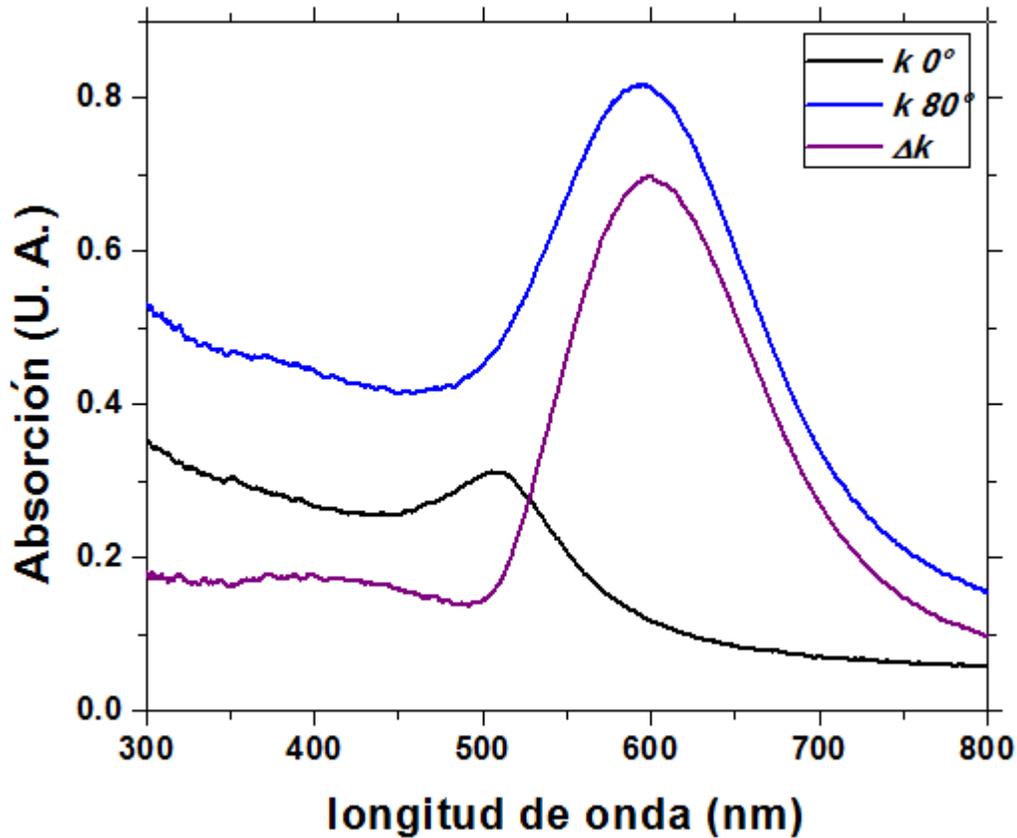


Fig. 5.2. Gráfica que muestra el máximo y el mínimo de absorción (k) respecto al ángulo y el correspondiente Δk de una muestra de nanopartículas de Au embebidas en SiO₂.

El método anterior es reproducible para muestras de Au y Ag, y fue realizado con 2 muestras de cada metal en SiO₂ y una muestra de Au en α -Al₂O₃, donde las nanopartículas están deformadas de distintas maneras; esto quiere decir que el método de análisis de los datos que se obtienen puede ser utilizado para cualquier tipo de muestra y en distintos tipos de matrices, como así lo sugieren las simulaciones computacionales.

Cabe señalar que en las gráficas mostradas en las siguientes secciones, las unidades de absorción y birrefringencia son unidades arbitrarias y adimensionales, por lo que se omite poner el nombre y unidades al eje.

5.1 Au en SiO₂.

En la sección 5.1.1 se hace una comparación de las gráficas obtenidas mediante la simulación computacional y las gráficas obtenidas en el experimento con las muestras 1 y 2 para Au en SiO₂ del sistema dos descrito en el capítulo 3.

Posteriormente en la sección 5.1.2 se muestran las gráficas más relevantes obtenidas en la simulación computacional para NPs oblatas. No se muestran resultados experimentales para birrefringencia ni para absorción debido a que no se cuenta con las muestras de NPs oblatas, pero es posible fabricarlas si fuera requerido.

Sin embargo, sí se muestran los resultados experimentales de la función dieléctrica obtenidos en [31] y se hace una comparación de dicha función con las simulaciones computacionales.

5.1.1 NPs Prolatas.

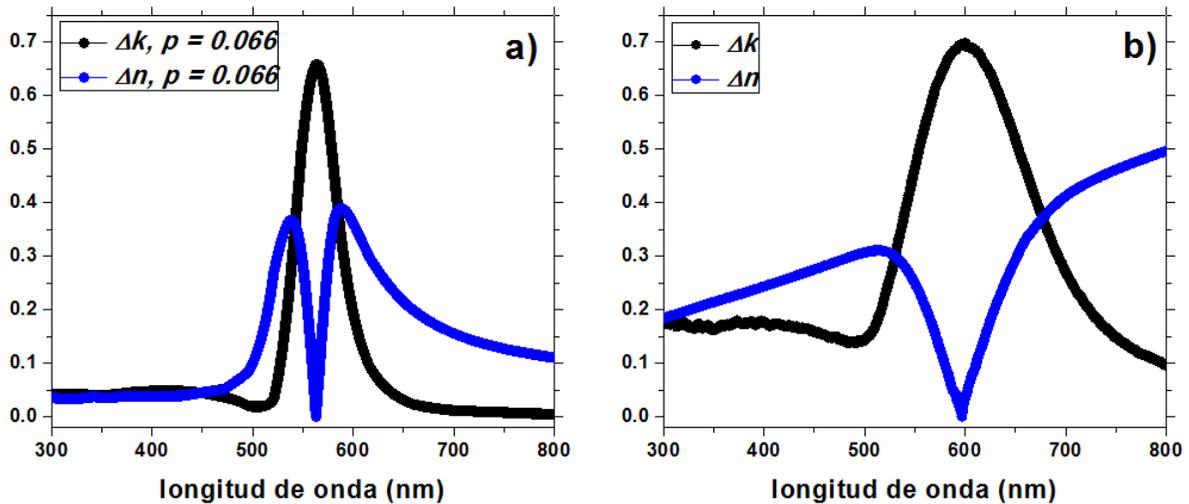


Fig. 5.1.1.1. Gráficas de la simulación y el experimento para Au en SiO₂ a) simulación para NPs con un factor de llenado $p = 0.066$ y relación de aspecto $a/b = 1.36996$ b) muestra 1 del sistema 2.

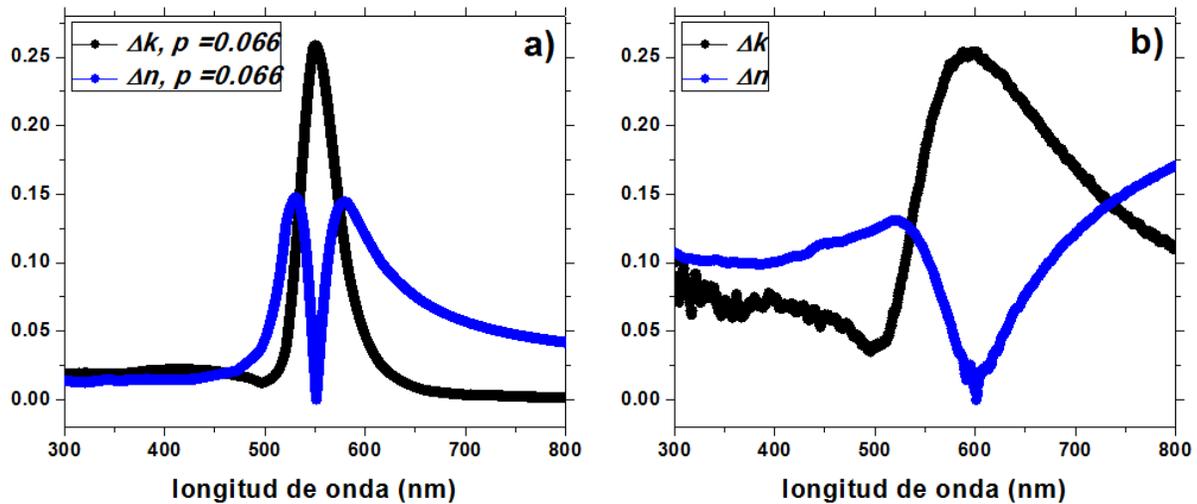


Fig. 5.1.1.2. Gráficas de la simulación y el experimento para Au en SiO₂ a) simulación para NPs con un factor de llenado $p = 0.066$ y relación de aspecto $a/b = 1.14241$ b) muestra 2 del sistema 2.

En las figuras 5.1.1.1 y 5.1.1.2, se muestra que la absorción y la birrefringencia obtenidas en los experimentos coinciden de forma aceptable con la simulación; aunque existe un ligero corrimiento en la longitud de onda donde se presenta el máximo de absorción, la amplitud de los máximos de absorción y birrefringencia de ambas muestras es similar con sus respectivas simulaciones y efectivamente la birrefringencia se hace nula en lugar donde está el máximo de absorción para ambos casos.

Por otro lado, el ancho de los picos de las gráficas experimentales no coincide del todo con el ancho de las gráficas en la simulación; esto es debido a que en la simulación computacional se considera el caso ideal en el que el tamaño y forma de todas las NPs es uniforme. De igual forma, se asume que las NPs están altamente diluidas en el dieléctrico, por lo que no se consideran las interacciones entre partículas. Los puntos anteriores indican que debe haber un posterior refinamiento en la simulación que considere los efectos causados por la falta de homogeneidad en el tamaño de las NPs y la interacción entre ellas.

Una de las formas de hacer este refinamiento es tomar las mediciones experimentales de las constantes dieléctricas para NPs metálicas y no los valores en bulto de dichas constantes.

5.1.2 NPs Oblatas.

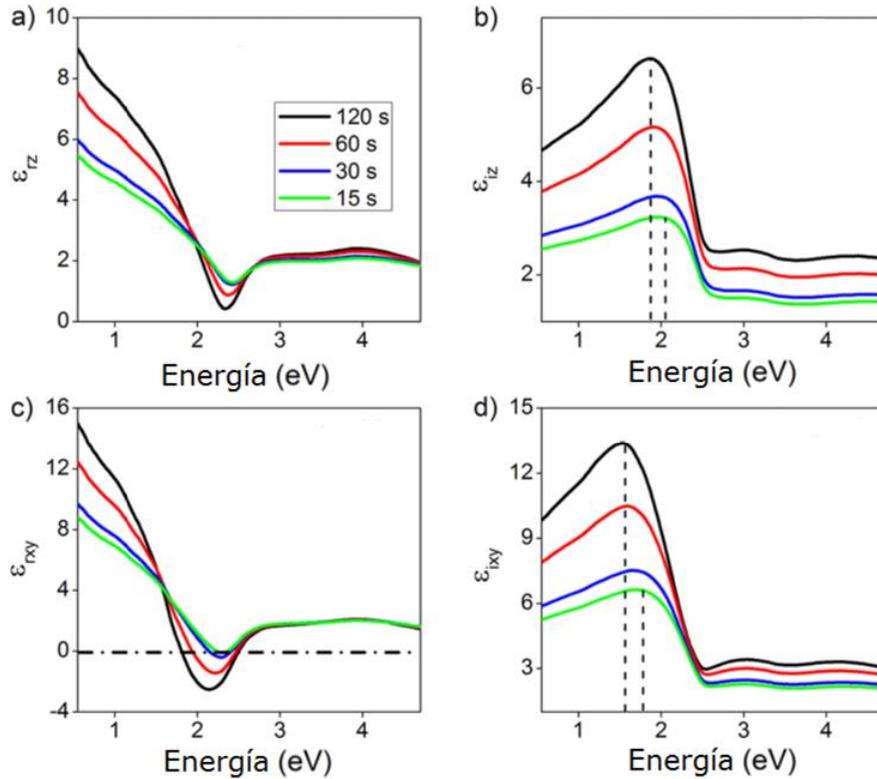


Fig. 5.1.2.1. Partes real a) e imaginaria b) de la función dieléctrica extraordinaria ϵ_z y partes real c) e imaginaria d) de la función dieléctrica ordinaria ϵ_x de la película de NPs oblatas. Imagen obtenida de [31].

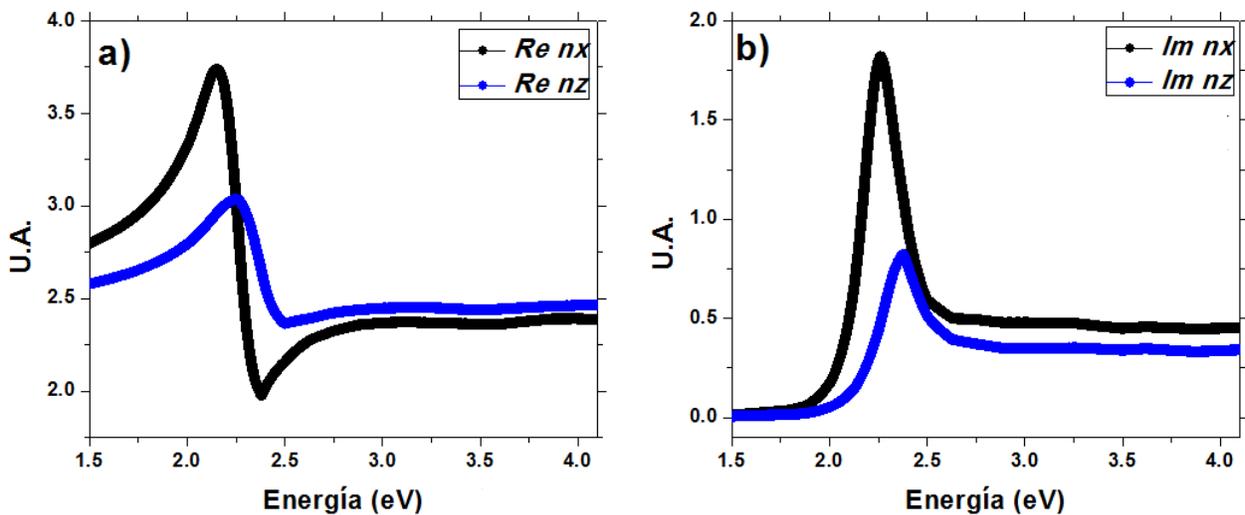


Fig. 5.1.2.2. Simulación de las partes real a) e imaginaria b) de la función dieléctrica extraordinaria ϵ_z (línea azul) y de la función dieléctrica ordinaria ϵ_x (línea negra) para NPs oblatas.

En las figuras 5.1.2.1 y 5.1.2.2 se muestra como salvo correcciones, las simulaciones computacionales coinciden con los resultados experimentales tanto en posición como en

amplitud relativa. En las figuras 5.1.2.1 y 5.1.2.2 en el eje X tiene la etiqueta de energía, pero debe recordarse que la energía está relacionada con la longitud de onda como $E = \hbar\omega = \hbar c/\lambda$. Como ejemplo, el valor de 4 eV corresponde a 310 nm y el valor de 1 eV corresponde a 1240 nm (figura 5.1.2.3).

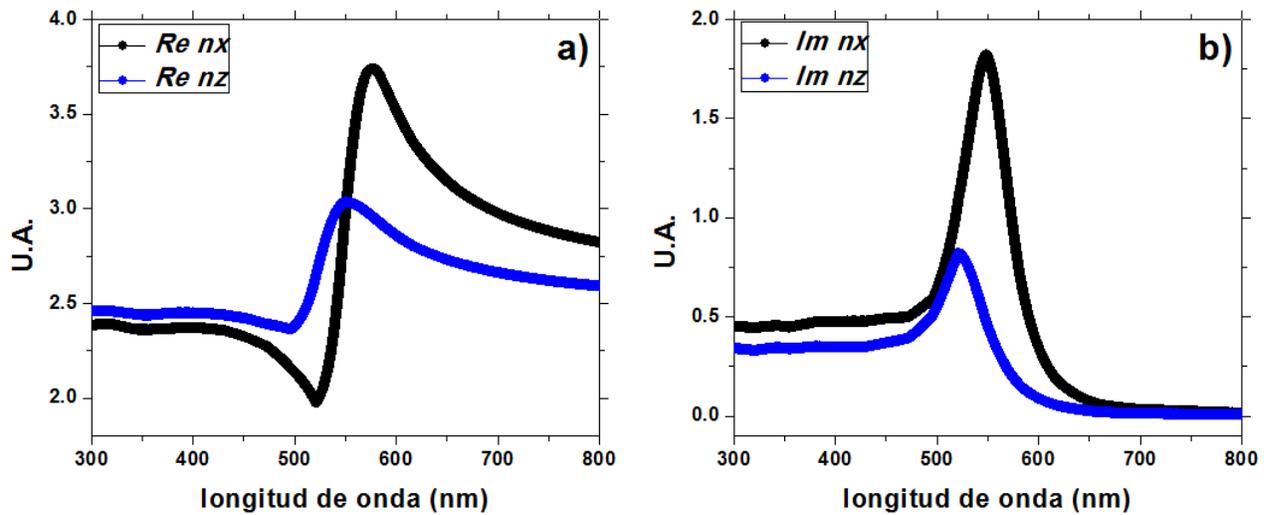


Fig. 5.1.2.3. Simulación de las partes real a) e imaginaria b) de la función dieléctrica extraordinaria ϵ_z (línea azul) y de la función dieléctrica ordinaria ϵ_x (línea negra) para NPs oblatas en escala de longitud de onda.

Como se describió en el capítulo 4, al combinar las partes real e imaginaria de estas funciones dieléctricas, se obtienen Δn y Δk para este tipo de NPs. Lo anterior se muestra en las gráficas siguientes.

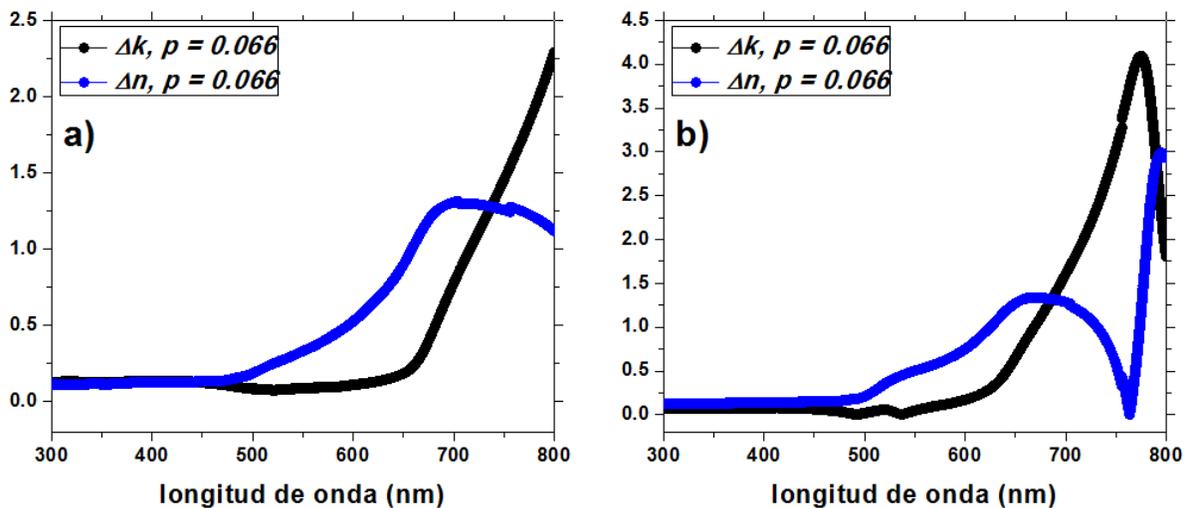


Fig. 5.1.2.4. Gráficas de la simulación para NPs con factor de llenado $p = 0.066$ y relación de aspecto a) $b/a = 0.996508$ y b) $b/a = 0.729951$

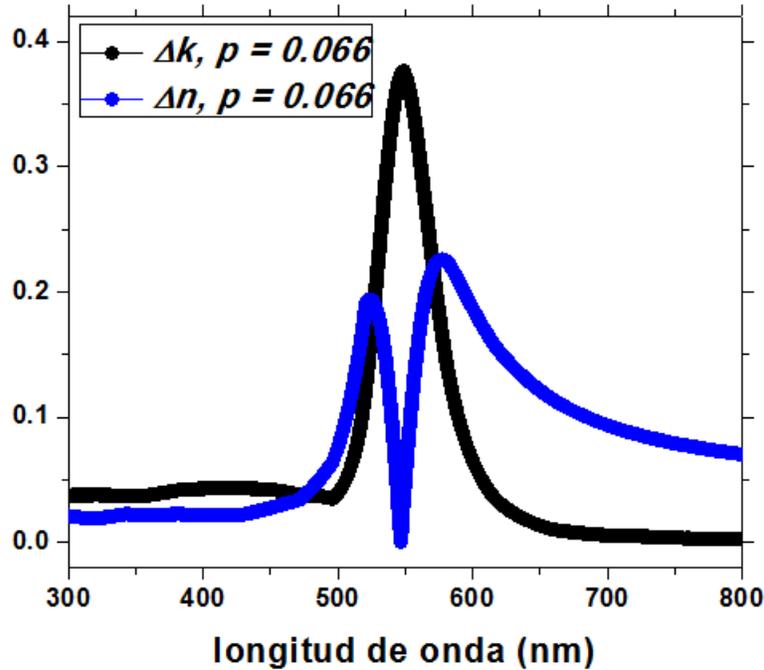


Fig. 5.1.2.5. Gráfica de la simulación para NPs con factor de llenado $p = 0.066$ y relación de aspecto $b/a = 0.923541$

En las figuras 5.1.2.4 y 5.1.2.5 es muy visible el efecto, una ligera variación en la relación de aspecto de las NPs hace un gran cambio en la respuesta óptica del material modelado. Sin embargo, aunque el rango que puede variarse la relación de aspecto es reducido, la misma simulación sugiere que el plasmón de superficie estará presente en una región amplia del espectro electromagnético visible.

De nueva cuenta se hace énfasis en el poder de la herramienta que se ha construido; los resultados experimentales coinciden con las simulaciones por computadora, aun cambiando la geometría de las NPs.

5.2 Ag en SiO₂.

De manera análoga que en la sección 4.1.1, en esta sección se hace una comparación de las gráficas obtenidas mediante la simulación computacional y las gráficas obtenidas en el experimento con las muestras 1 y 2 para Ag en SiO₂ del sistema uno descrito en el capítulo 6. Posteriormente en la sección 4.2.2 se muestran las gráficas más relevantes obtenidas en la simulación computacional para partículas oblatas.

5.2.1 NPs Prolatas.

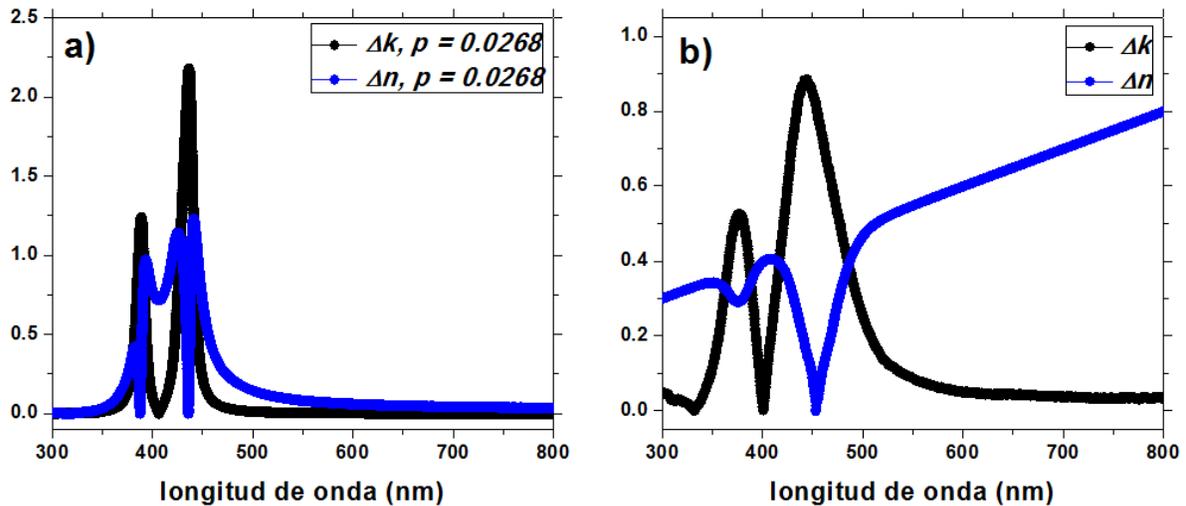


Fig. 5.2.1.1. Gráficas de la simulación y el experimento para Ag en SiO₂ a) simulación para NPs con un factor de llenado $p = 0.0268$ y relación de aspecto $a/b = 1.34057$ b) muestra 1 del sistema 1.

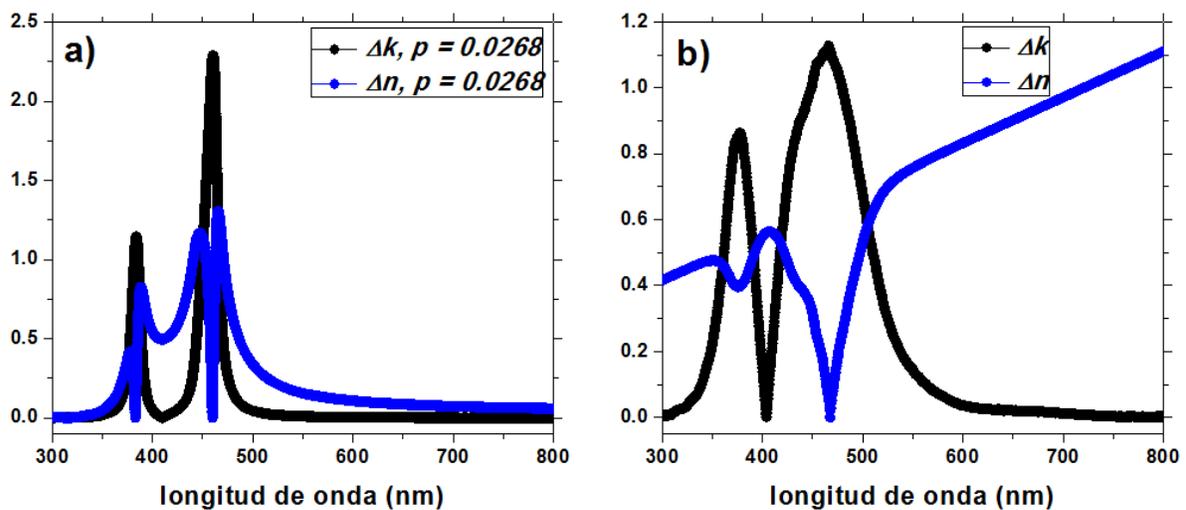
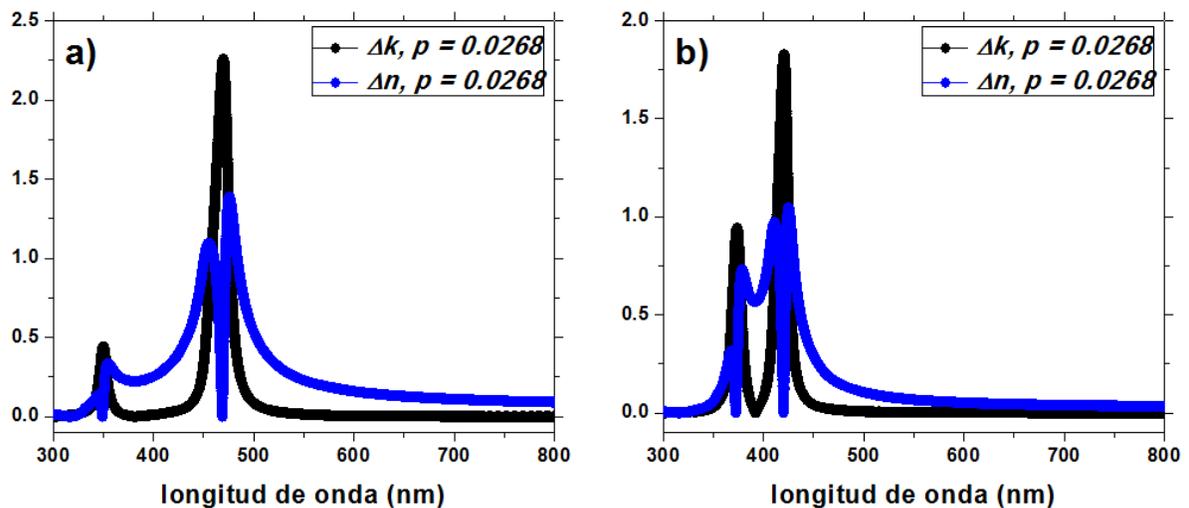
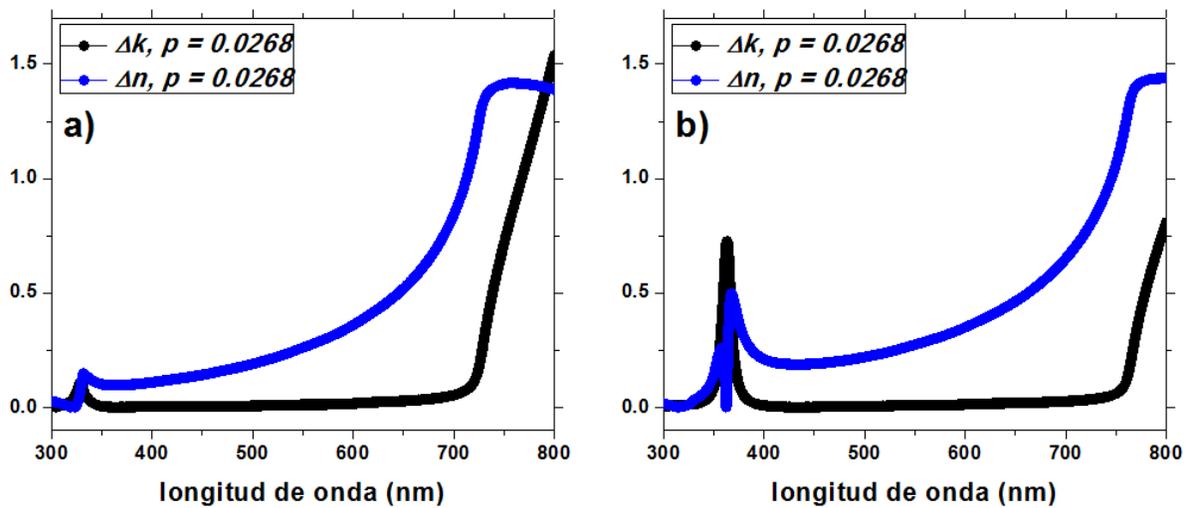


Fig. 5.2.1.2. Gráficas de la simulación y el experimento para Ag en SiO₂ a) simulación para NPs con un factor de llenado $p = 0.0268$ y relación de aspecto $a/b = 1.5556$ b) muestra 2 del sistema 1.

En las figuras 5.2.1.1 y 5.2.1.2, y de manera análoga a la sección 5.1.1, se muestra que la absorción y la birrefringencia obtenidas en los experimentos coinciden de forma aceptable con la simulación; en este caso no existe un corrimiento en la longitud de onda donde se presenta el máximo de absorción y los máximos de absorción de la simulación coinciden casi a la perfección con los máximos de absorción de los experimentos.

Sin embargo la amplitud de los máximos de absorción y birrefringencia de ambas muestras ya no es similar con sus respectivas simulaciones. De la misma manera que en la sección 5.1.1, la birrefringencia se hace nula en lugar donde está el máximo de absorción para ambos casos.

5.2.2 NPs Oblatas.



5.3 Au en α -Al₂O₃.

En la sección 5.3.1 también se hace una comparación de las gráficas obtenidas mediante la simulación computacional y las gráficas obtenidas en el experimento con la muestra para Au en α -Al₂O₃ del sistema tres descrito en el capítulo 6. Posteriormente en la sección 4.3.2 se muestran las gráficas más relevantes obtenidas en la simulación computacional para partículas oblatas, no se muestran resultados experimentales debido a que las muestras con NPs oblatas no han sido preparadas, pero es posible realizarlas si fuera requerido.

5.3.1 NPs Prolatas.

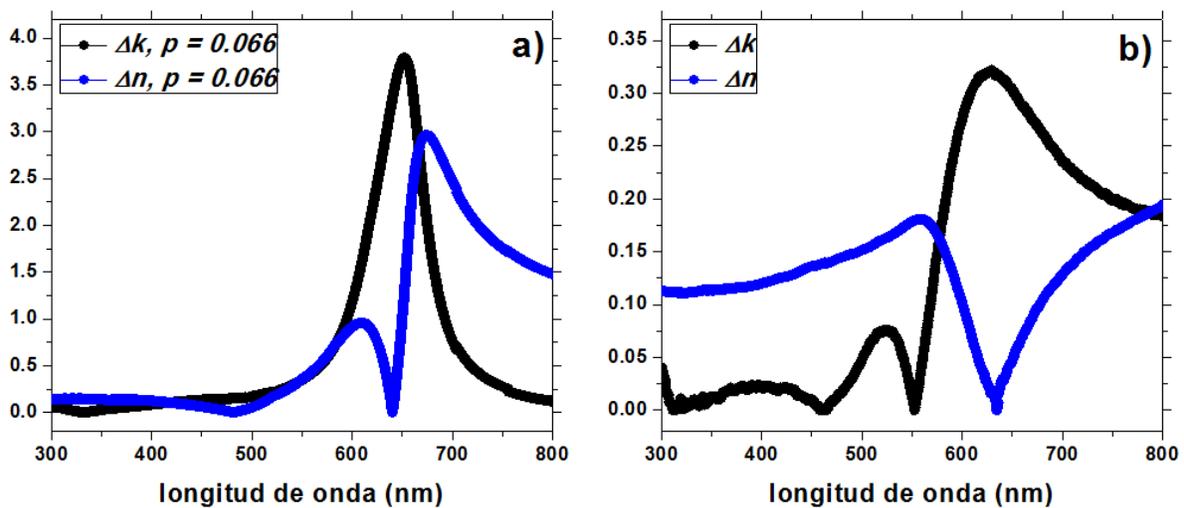


Fig. 5.3.1.1. Gráficas de la simulación y el experimento para Au en α -Al₂O₃ a) simulación para NPs con un factor de llenado $p = 0.066$ y relación de aspecto $a/b = 5.52767$ b) muestra del sistema 3.

En la figura 5.3.1.1, se muestra que la absorción y la birrefringencia obtenidas en los experimentos no coinciden de forma tan aceptable con la simulación, posiblemente debido a la naturaleza de la muestra; al tratarse de α -Al₂O₃ el cual ha sido tratado térmicamente, es posible que la muestra no sea homogénea y que existan regiones dentro de dicha muestra con algún tipo distinto de Al₂O₃ en estado metaestable.

Aunque no existe un corrimiento en la longitud de onda donde se presenta el máximo de absorción, la amplitud de los máximos de absorción y birrefringencia de esta muestra ya no es similar con su respectiva simulación. El espectro de absorción de la gráfica obtenida con el experimento es diferente del espectro de absorción de la simulación en la región de 450 a 550 nm; aunque de la misma manera que en las secciones anteriores, la birrefringencia se hace nula en lugar donde está el máximo de absorción.

5.3.2 NPs Oblatas.

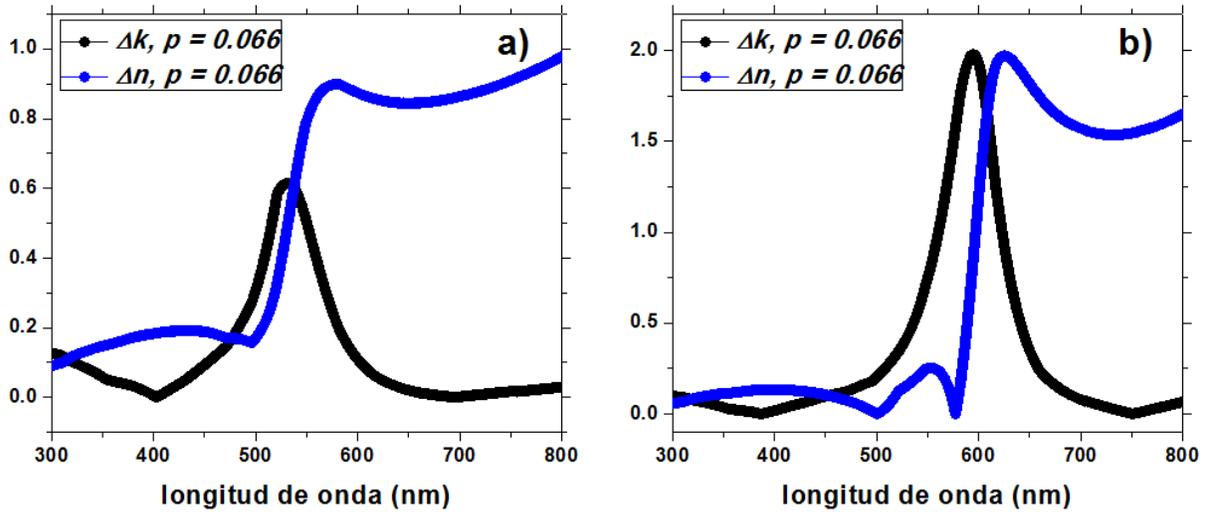


Fig. 5.3.2.1. Gráficas de la simulación para NPs con factor de llenado $p = 0.066$ y relación de aspecto a) $b/a = 0.98302$ y b) $b/a = 0.958972$

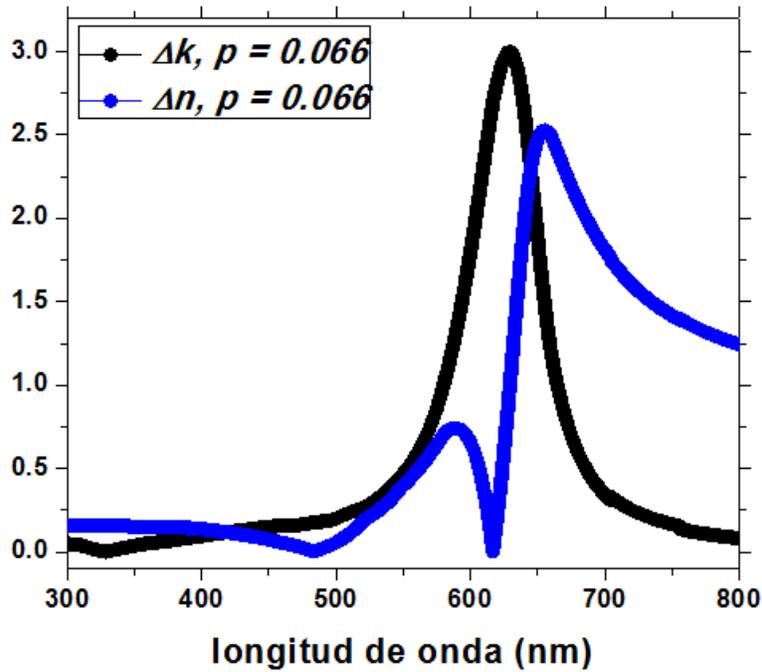


Fig. 5.3.2.2. Gráfica de la simulación para NPs con factor de llenado $p = 0.066$ y relación de aspecto $b/a = 0.180908$

5.4 Au en γ -Al₂O₃.

En las secciones 5.4.1 y 5.4.2 únicamente se mostrarán los resultados de las simulaciones computacionales; sin embargo, se encontró que la muestra del sistema 3 es muy parecida a una de las gráficas de la simulación con la configuración para γ -Al₂O₃ con NPs prolatas.

5.4.1 NPs Prolatas.

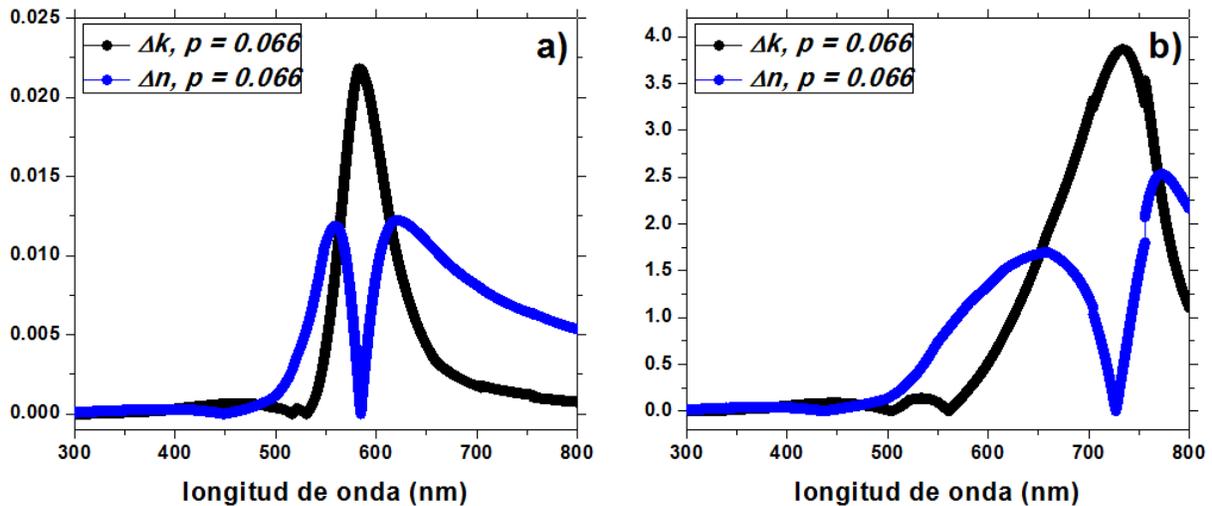


Fig. 5.4.1.1. Gráficas de la simulación para NPs con factor de llenado $p = 0.066$ y relación de aspecto a) $a/b = 1.0035$ y b) $a/b = 1.60929$

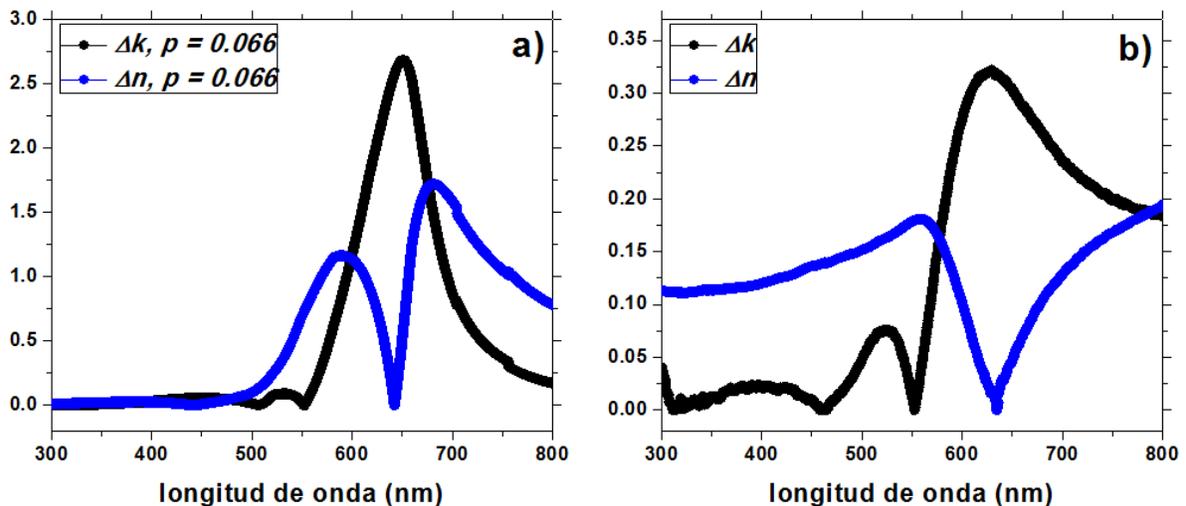


Fig. 5.4.1.2. Gráficas de la simulación y el experimento a) simulación para NPs con un factor de llenado $p = 0.066$ y relación de aspecto $a/b = 1.36996$, Au en γ -Al₂O₃ b) muestra del sistema 3, Au en α -Al₂O₃.

En la figura 5.4.1.2, se muestra que la absorción y la birrefringencia obtenidas en los experimentos coincide de forma tan aceptable con la simulación; no existe un corrimiento en

la longitud de onda donde se presenta el máximo de absorción, pero la amplitud de los máximos de absorción y birrefringencia de esta muestra ya no es similar con su respectiva simulación. De la misma manera que en las secciones anteriores, la birrefringencia se hace nula en lugar donde está el máximo de absorción.

5.4.2 NPs Oblatas.

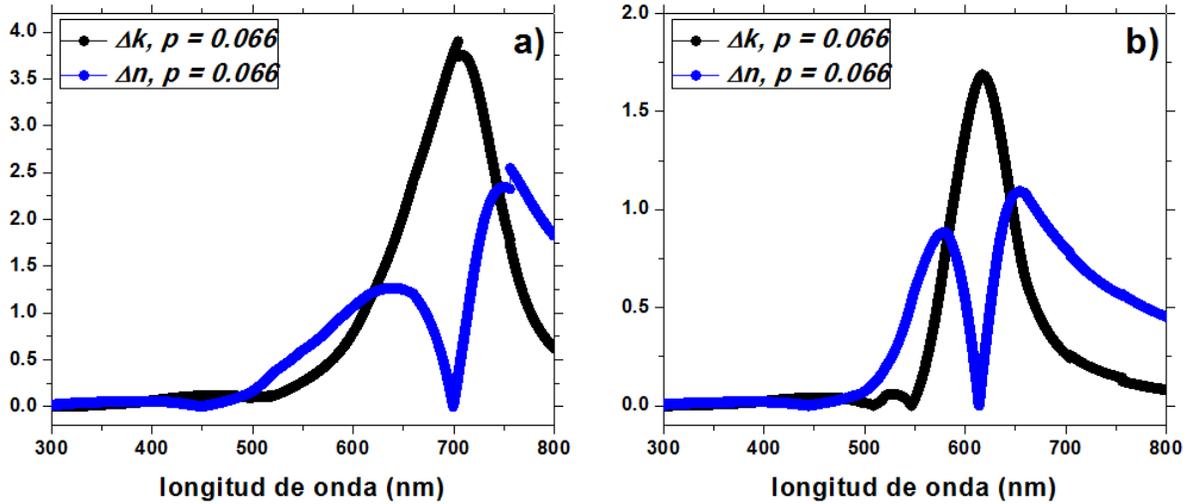


Fig. 5.4.2.1. Gráficas de la simulación para NPs con factor de llenado $p = 0.066$ y relación de aspecto a) $b/a = 0.958972$ y b) $b/a = 0.875344$

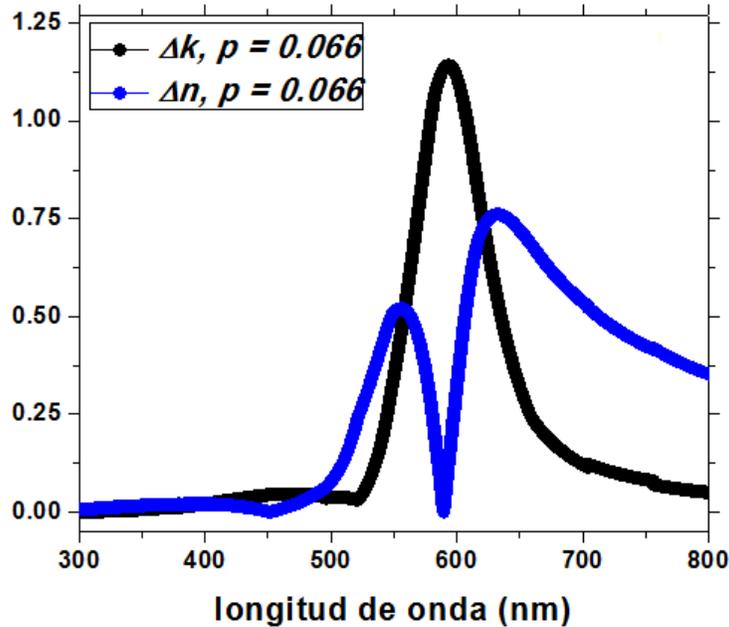


Fig. 5.4.2.2. Gráfica de la simulación para NPs con factor de llenado $p = 0.066$ y relación de aspecto $b/a = 0.923541$

5.5 Ag en α -Al₂O₃.

Debido a que las muestras para Ag en α -Al₂O₃ no están disponibles por el momento, en las secciones 5.5.1 y 5.5.2 sólo se mostrarán los resultados de las simulaciones computacionales variando la relación de aspecto de las NPs.

5.5.1 NPs Prolatas.

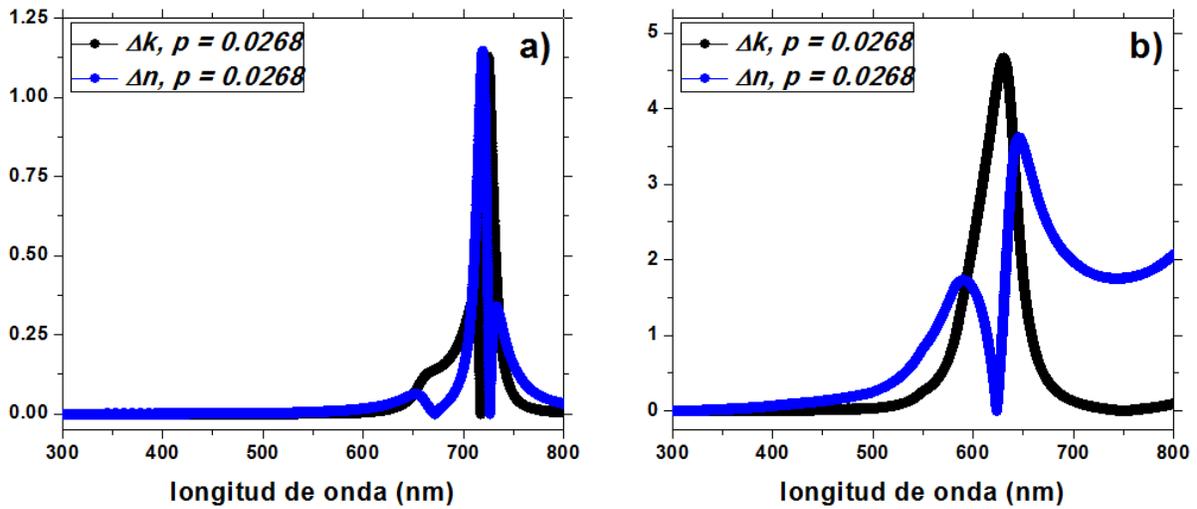


Fig. 5.5.1.1. Gráficas de la simulación para NPs con factor de llenado $p = 0.0268$ y relación de aspecto a) $a/b = 1.00219$ y b) $a/b = 1.34057$

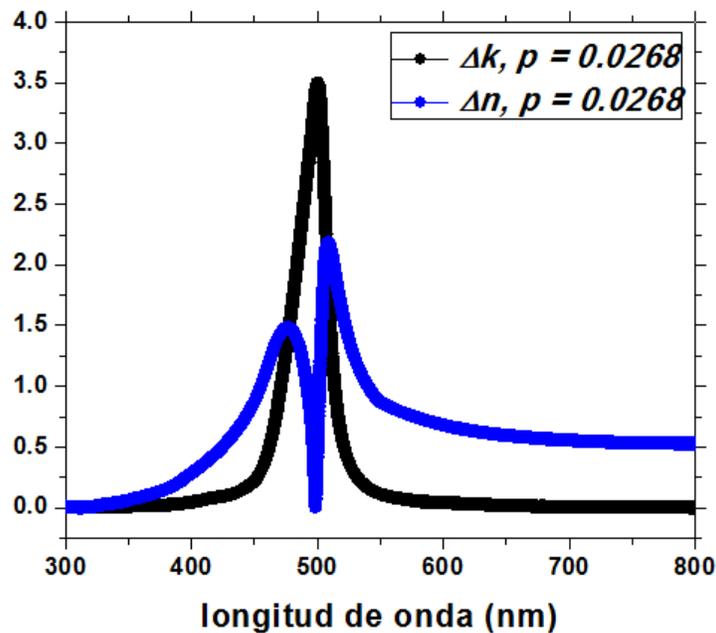


Fig. 5.5.1.2. Simulación para NPs con factor de llenado $p = 0.0268$ y relación de aspecto $a/b = 3.86784$

5.5.2 NPs Oblatas.

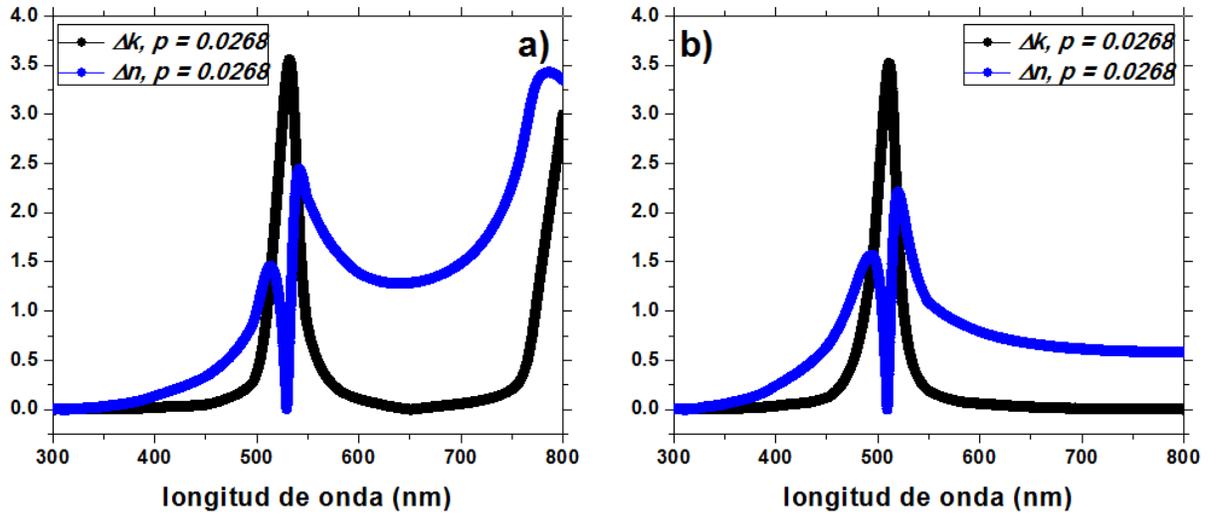


Fig. 5.5.2.1. Gráficas de la simulación para NPs con factor de llenado $p = 0.0268$ y relación de aspecto a) $b/a = 0.930615$ y b) $b/a = 0.745952$

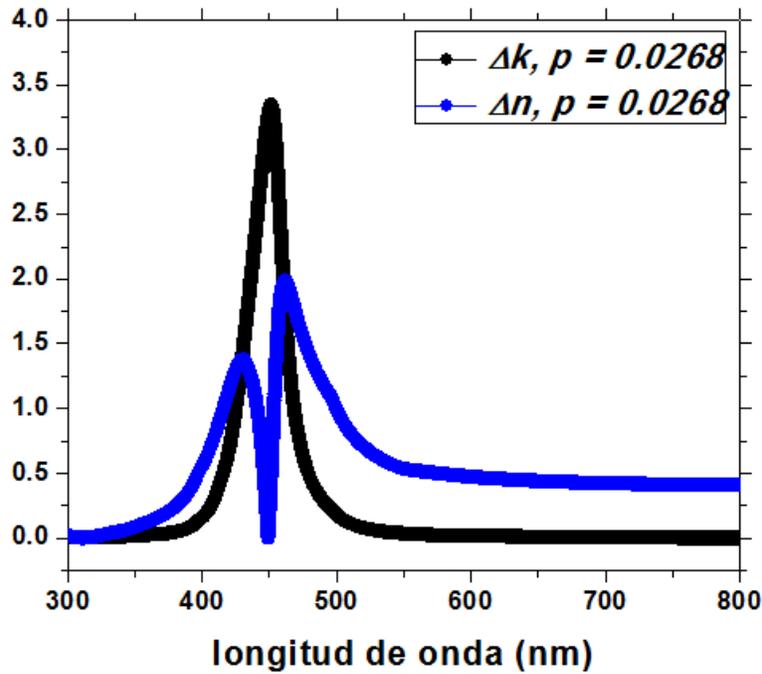


Fig. 5.5.2.2. Gráfica de la simulación para NPs con factor de llenado $p = 0.0268$ y relación de aspecto $b/a = 0.258542$

5.6 Ag en γ -Al₂O₃.

Igual que en la sección 5.5, las muestras para Ag en γ -Al₂O₃ no están disponibles. En las secciones 5.6.1 y 5.6.2 sólo se mostrarán los resultados de las simulaciones computacionales donde el parámetro a cambiar es la relación de aspecto de las nanopartículas.

5.6.1 NPs Prolatas.

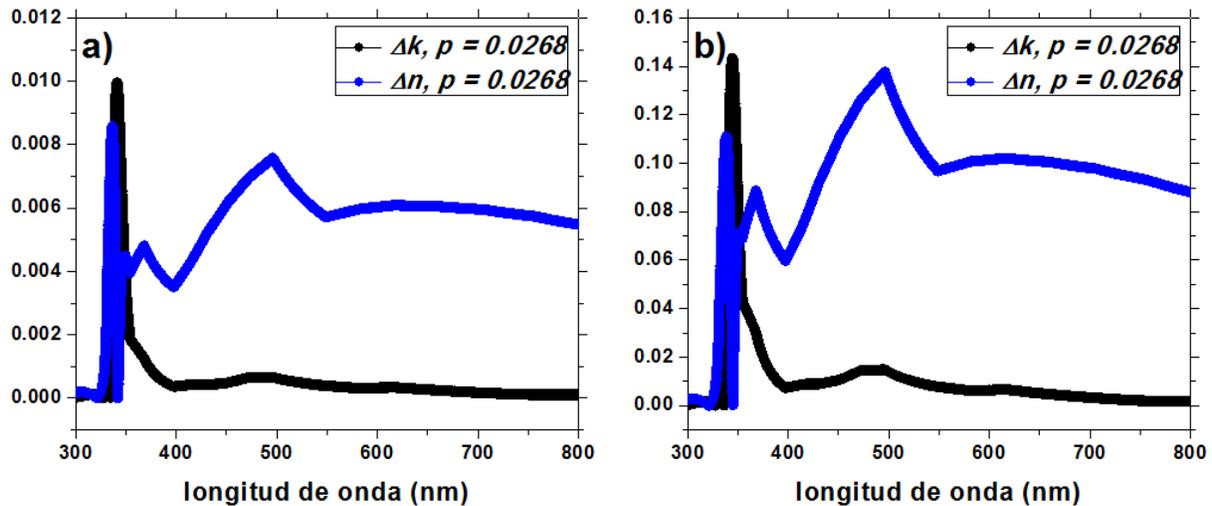


Fig. 5.6.1.1. Gráficas de la simulación para NPs con factor de llenado $p = 0.0268$ y relación de aspecto a) $a/b = 1.01407$ y b) $a/b = 1.213$

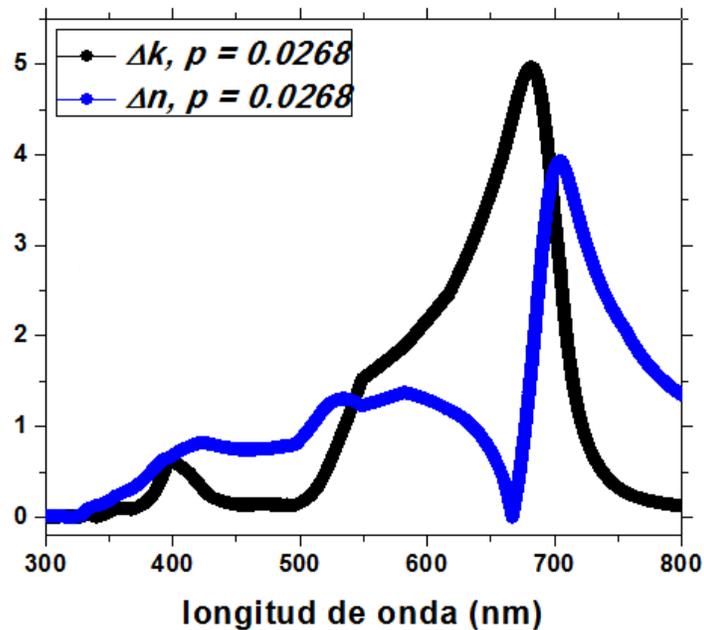


Fig. 5.6.1.2. Simulación para NPs con factor de llenado $p = 0.0268$ y relación de aspecto $a/b = 1.99982$

5.6.2 NPs Oblatas.

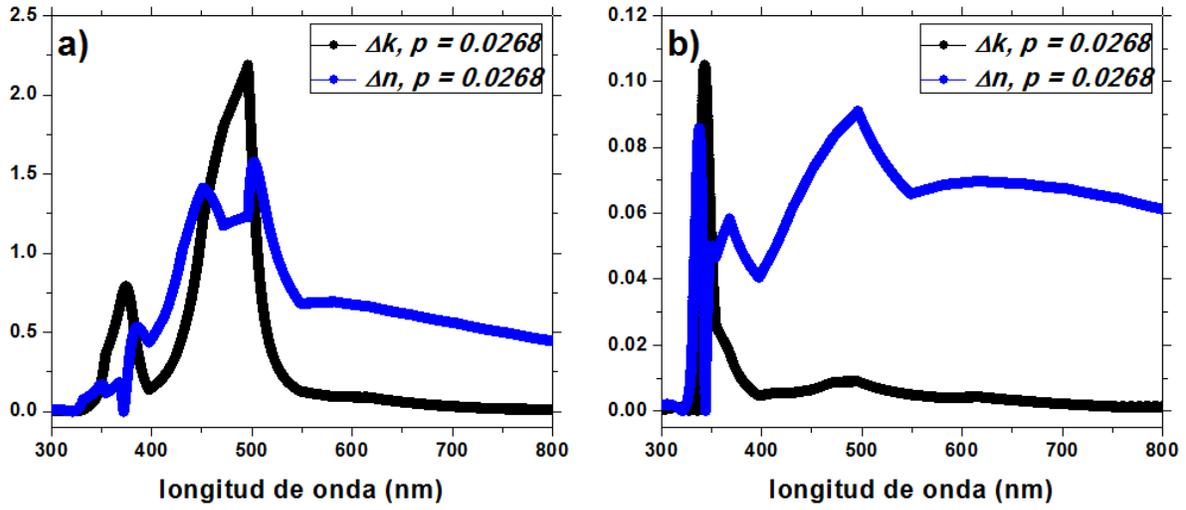


Fig. 5.6.2.1. Gráficas de la simulación para NPs con factor de llenado $p = 0.0268$ y relación de aspecto a) $b/a = 0.963873$ y b) $b/a = 0.884785$

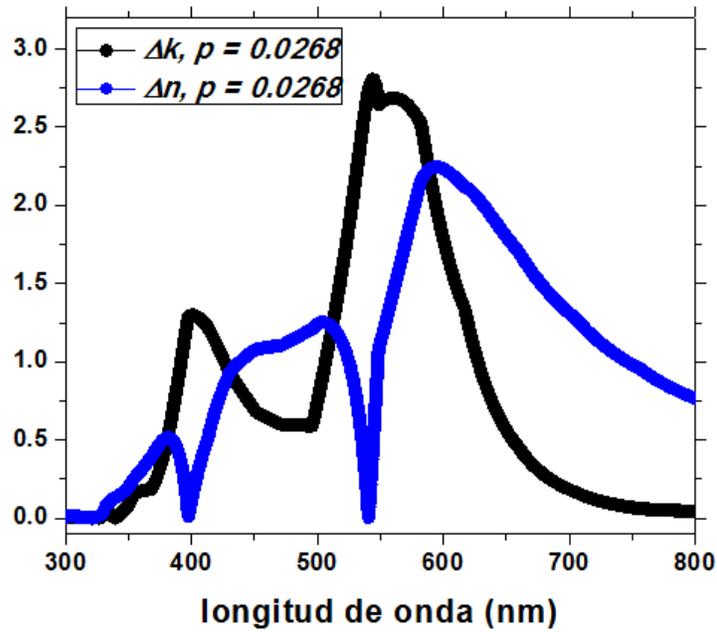


Fig. 5.6.2.2. Gráfica de la simulación para NPs con factor de llenado $p = 0.0268$ y relación de aspecto $b/a = 0.824405$

5.7 Discusión.

Las gráficas mostradas en las secciones anteriores sugieren que al menos para metamateriales hechos con nanocompositos de Au y Ag embebidos en SiO₂, en α -Al₂O₃ y en γ -Al₂O₃, donde se presentan simetrías de rotación, es decir, para partículas prolatas y oblatas, el cambio en el índice de refracción y por consiguiente el cambio de la birrefringencia del metamaterial, es un efecto de resonancia de Fano; esto es más notable si se recuerdan las figuras 4.2.4 y 4.2.5. En dichas figuras se muestra el asombroso parecido con el típico perfil de resonancia de Fano de la figura 5.3.1. En las gráficas correspondientes a la plata se muestra incluso una asimetría más marcada pues hay un doble perfil asimétrico; cada perfil está presente cerca de los máximos de absorción que indican donde está el plasmón de superficie.

Se asume entonces que existe un estado discreto en el eje de rotación de las nanopartículas que se traduce en un índice de refracción extraordinario y un estado continuo en los ejes restantes que se traduce como un índice de refracción ordinario. Además las gráficas sugieren que en el máximo de intensidad de la resonancia de plasmón de las nanopartículas, denotado por Δk , la naturaleza de los índices de refracción hace que la birrefringencia sea mínima.

El efecto antes mencionado obedece al cambio en la forma de las partículas, donde para las nanopartículas oblatas la menor excentricidad posible da como resultado una forma esférica y la mayor excentricidad posible da como resultado una forma de disco. Para las nanopartículas prolatas, de la misma forma que para las nanopartículas oblatas, la menor excentricidad posible da como resultado una forma esférica y la mayor excentricidad posible da como resultado una nanopartícula en forma de barra o cilindro.

Cualquier campo electromagnético \vec{E} propagándose en un metamaterial puede ser expresado como la suma de contribuciones ordinarias y extraordinarias, cada una de ellas siendo la suma de un número arbitrario de ondas planas polarizadas en las direcciones, ordinaria con \vec{E} perpendicular al eje óptico, y extraordinaria con \vec{E} paralelo al plano definido por el vector de onda \vec{k} y el eje óptico. Debe existir una función de onda escalar extraordinaria $\varphi = E_z$ tal que la porción ordinaria del campo electromagnético no contribuye a φ . Esto es importante porque los fotones ordinarios y extraordinarios no experimentan la misma métrica [31].

Mientras que en medios cristalinos anisotrópicos ordinarios, ambos, ε_1 y ε_2 son positivos, esto no es necesariamente cierto para el caso de metamateriales, en este trabajo se trata con metamateriales hiperbólicos donde las constantes dieléctricas ε_1 y ε_2 tienen signos opuestos y las propiedades ópticas de dichos metamateriales son extraordinarias, por ejemplo, estos metamateriales permiten construir componentes ópticas que no presentan límite de difracción.

La existencia de un índice de refracción extraordinario en estos metamateriales sugiere que la luz viaja de diferente forma dentro de este tipo de materiales. Por los efectos de la resonancia del plasmón de superficie, la luz se transmite más rápido en el eje de rotación de las nanopartículas que en el resto del medio; esto se traduce como la existencia de un estado discreto que origina un índice de refracción extraordinario mientras que el estado continuo origina un índice de refracción ordinario.

En general los índices ordinario y extraordinario no son de la misma magnitud, pero se puede observar en las gráficas obtenidas previamente que hay configuraciones donde los índices son

de la misma magnitud, es por esa razón que la birrefringencia es cercana a cero o igual a cero.

Así mismo, es importante notar que las gráficas obtenidas experimentalmente son muy similares a lo hecho en las simulaciones por computadora. Esto indica que se puede tener confianza al momento de predecir el comportamiento de los metamateriales con una buena aproximación. También es un indicativo del poder de la herramienta construida para simular distintos tipos de matrices con diversas NPs embebidas, esto permite modelar por computadora un material con ciertas propiedades específicas que sean adecuadas para poder construir, diseñar y hacer más eficientes los aparatos e instrumentos descritos en capítulos posteriores.

Por otro lado, el ancho de los picos de las gráficas experimentales no coincide del todo con el ancho de los picos de las gráficas en las simulaciones; esto es debido a que en la simulación computacional se considera el caso ideal en el que el tamaño de todas las NPs es completamente uniforme, lo cual indica que debe haber un posterior refinamiento en la simulación que considere los efectos causados por la falta de homogeneidad en el tamaño de las NPs.

El mismo tipo de análisis que se muestra en las secciones anteriores fue realizado para muestras con nanoprismas triangulares de Au y Ag depositados en SiO_2 (figura 5.7.1); no se muestra la comparación con alguna simulación computacional debido a que aún no se cuenta con las herramientas necesarias para construir una simulación que permita modelar NPs completamente asimétricas. Se piensa seguir por esta línea de trabajo para obtener posteriores resultados.

Los resultados obtenidos muestran que la simetría de las nanopartículas juega un papel importante en la obtención del cambio en la birrefringencia, pues al ser nanoprismas triangulares, hay un rompimiento de simetría rotacional con lo que no se tiene el efecto de las resonancias de Fano. En estas muestras no hay un eje de simetría continuo como en las NPs elipsoidales y sólo se tienen ejes de simetría discretos. Sin embargo, no se pudo realizar un análisis más detallado debido a que las muestras de Ag con las que se trabajó no están protegidas del ambiente y se degradaron.

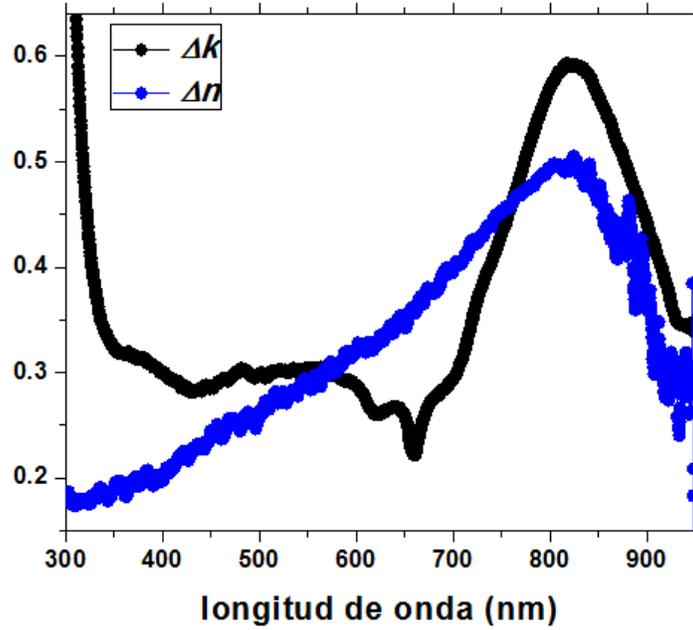


Fig. 5.7.1. Gráfica experimental de nanoprismas triangulares de Au depositados en SiO₂.

En la figura 5.7.1 se muestra como la birrefringencia (Δn) tiene un máximo cerca del pico de plasmón dado por la absorción (Δk), contrario a lo que ocurre con las NPs de las muestras con ejes de simetría continuos.

Capítulo 6 Aplicaciones.

Debe ser mencionado que aunque en los últimos años la sociedad científica ha sido testigo de un crecimiento significativo en el número de trabajos de investigación publicados que se relacionan con la generación de resonancias de Fano, el número de dichos trabajos que presentan aplicaciones prácticas de estas resonancias es muy pequeño. Sin embargo, aún entre este pequeño número de estudios, los más destacados han marcado el camino a seguir hacia las aplicaciones físicas prácticas de estas resonancias [13].

Se han utilizado plasmones de superficie para incrementar la sensibilidad superficial de muchas medidas espectroscópicas incluyendo fluorescencia, dispersión Raman y generación de segundo armónico. Sin embargo, en su forma más simple, mediciones en la reflectividad de las resonancias de plasmón superficial pueden ser utilizadas para detectar adsorción molecular como en polímeros, ADN o proteínas [33].

Técnicamente medir un ángulo de reflexión mínimo indica un máximo en la adsorción; este ángulo cambia del orden de 0.1° durante la adsorción de una capa delgada del orden de nm, en otros casos se siguen los cambios en la absorción de la longitud de onda. El mecanismo de detección está basado en que la adsorción de las moléculas produce cambios en el índice de refracción local, cambiando las condiciones de resonancia de las ondas de plasmón superficial.

Si la superficie cuenta con diferentes biopolímeros, utilizando los sensores ópticos adecuados, la técnica puede ser extendida a imágenes por resonancia de plasmón superficial, este método provee un alto contraste de las imágenes basado en la cantidad de moléculas adsorbidas, similar a la microscopía de ángulo de Brewster.

En este acercamiento particular, se utiliza espectroscopía infrarroja aumentada de superficie combinada con resonancias de Fano para obtener la capacidad de detectar biomateriales con resolución estructural. Lo anterior se logra utilizando sustratos transparentes al infrarrojo; se logra revelar la dinámica conformacional de las biomoléculas en su ambiente natural acuoso, responsable de los procesos de ligadura molecular que sustentan la vida.

Así mismo, se han utilizado resonancias de Fano en métodos espectroscópicos que determinan las funciones de respuesta cuántica no lineal más allá del límite óptico; permite crear una imagen con coherencia directamente de un objeto en la nanoescala. Es importante decir que las posibilidades de las aplicaciones en el campo de la espectroscopía son muy grandes pues, como ya se ha dicho en capítulos previos, estos materiales son muy sensibles a cambios pequeños.

Si fuera necesario conocer la composición de una muestra de material desconocido el cual es muy raro o muy escaso, se puede utilizar este tipo de metamateriales como medio de análisis; depositando una pequeña cantidad del material desconocido de manera que se forme una película delgada en la superficie del metamaterial, se puede comparar la absorción del material desconocido respecto a la absorción del metamaterial base. Esto permitiría conocer la composición del material sin necesidad de tener una gran cantidad del mismo y también sería una forma de hacer un análisis no invasivo.

Para nanopartículas de metales nobles, oscilaciones de plasmón localizadas pueden dar paso a colores de superposición muy intensos, estas nanopartículas exhiben bandas de absorción muy fuertes en la región del espectro electromagnético ultravioleta-visible que no están

presentes en los metales solos, este fenómeno ha sido utilizado para incrementar la absorción de luz en celdas fotovoltaicas [34],[35], la energía difiere cuando la luz es polarizada en la dirección o perpendicular al eje de la nanopartícula.

Dado que los metamateriales con los que se trabajó presentan birrefringencia, es importante notar que la birrefringencia es utilizada en muchos aparatos ópticos siendo los más comunes las pantallas de cristal líquido; en estas pantallas, los pixeles se vuelven más oscuros o más claros debido a la rotación. De forma similar, se utiliza en moduladores de luz, pero con birrefringencia inducida electrónicamente. Teniendo en cuenta que los metamateriales utilizados en este trabajo presentan efectos de birrefringencia sin necesidad de ser inducida electrónicamente, una de las posibles aplicaciones es el control de la intensidad y la polarización de la luz en las pantallas de aparatos electrónicos mediante un recubrimiento con estos metamateriales a los cuales se les cambia la forma y tamaño de las NPs para que tengan respuesta óptica en frecuencias específicas.

Así mismo, la birrefringencia tiene un papel importante en la generación de segundos armónicos y características no lineales de componentes ópticas; ajustando el ángulo de incidencia, el índice de refracción efectivo del rayo extraordinario puede ser calibrado para conseguir empalme de fase, lo cual permite que las componentes ópticas funcionen con mejor eficiencia.

Recientemente se han demostrado [36] las ventajas de utilizar fotones enredados para revelar la respuesta espectroscópica de sensores plasmónicos de índice de refracción en condiciones de ruido; la técnica empleada funciona a nivel de fotones individuales y es más robusta al ruido ambiental comparada con las técnicas convencionales de espectroscopía de transmisión donde la muestra es colocada entre la fuente de luz y un monocromador.

La ventaja es que esta técnica utiliza alta eficiencia cuántica y una ventana temporal Δt estrecha lo que permite tener una relación señal-ruido baja. Con esto, se pueden usar flujos de fotones extremadamente bajos lo cual es imposible con la técnica de espectroscopía de transmisión convencional. Esto permitirá la creación de sensores que no interfieran con las medidas de químicos de ultrabaja concentración (escala atto-Molar) y el censado de sustancias fotosensibles.

Conclusiones.

PARA METAMATERIALES HECHOS CON NANOCOMPOSITOS DE AU Y AG EMBEBIDOS EN SiO_2 , EN $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Y EN $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ CON SIMETRÍAS DE ROTACIÓN, EL CAMBIO EN LA BIRREFRINGENCIA DEL METAMATERIAL ES UN EFECTO DE RESONANCIA DE FANO.

EL EFECTO DE RESONANCIAS DE FANO OBEDECE AL CAMBIO EN LA FORMA DE LAS NANOPARTÍCULAS. LOS RESULTADOS OBTENIDOS MUESTRAN QUE LA SIMETRÍA DE LAS NANOPARTÍCULAS JUEGA UN PAPEL IMPORTANTE EN LA OBTENCIÓN DEL CAMBIO EN LA BIRREFRINGENCIA.

LAS CONSTANTES DIELECTRICAS ϵ_1 Y ϵ_2 DE ESTOS METAMATERIALES TIENEN SIGNOS OPUESTOS Y LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE DICHS METAMATERIALES SON TALES QUE PUEDEN CONSTRUIRSE COMPONENTES ÓPTICAS QUE NO PRESENTAN LÍMITE DE DIFRACCIÓN.

POR CAUSA DE LA RESONANCIA DE FANO, LA LUZ SE TRANSMITE MÁS RÁPIDO EN EL EJE DE ROTACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS QUE EN EL RESTO DEL MEDIO.

LA EXISTENCIA DE UN ÍNDICE DE REFRACCIÓN EXTRAORDINARIO GENERA EL ESTADO DISCRETO MIENTRAS QUE UN ÍNDICE DE REFRACCIÓN ORDINARIO GENERA EL ESTADO CONTINUO.

EN GENERAL LOS ÍNDICES ORDINARIO Y EXTRAORDINARIO NO SON DEL ORDEN DE MAGNITUD, PERO CUANDO SÍ SON DEL MISMO ORDEN DE MAGNITUD LA BIRREFRINGENCIA ES CERCANA A CERO O IGUAL A CERO.

PARA METAMATERIALES, ES POCO COMÚN REALIZAR SIMULACIONES COMPUTACIONALES PARA BIRREFRINGENCIA.

LAS GRÁFICAS OBTENIDAS EXPERIMENTALMENTE SON MUY SIMILARES A LO HECHO EN LAS SIMULACIONES POR COMPUTADORA, ESTO INDICA QUE SE PUEDE TENER CONFIANZA AL MOMENTO DE PREDECIR EL COMPORTAMIENTO DE LOS METAMATERIALES CON UNA BUENA APROXIMACIÓN. SIN EMBARGO, DEBE TOMARSE EN CUENTA QUE ES NECESARIO HACER CORRECCIONES PARA TENER UNA MEJOR APROXIMACIÓN.

EL MODELO DE MEDIO EFECTIVO DE MAXWELL-GARNETT ES SUFICIENTE PARA PREDECIR Y MODELAR EL COMPORTAMIENTO DE ESTOS METAMATERIALES.

CUANDO HAY UN ROMPIMIENTO DE SIMETRÍA NO SE TIENE EL EFECTO DE LAS RESONANCIAS DE FANO PUES NO HAY RESONANCIAS EN EL EJE DE SIMETRÍA CONTINUO QUE INTERFIERA CON LAS RESONANCIAS DEL EJE DE SIMETRÍA DISCRETO.

Referencias.

- [1]. *Metamaterials: Physics and Engineering Explorations*. (2006-06) Wiley & Sons. pp. xv, 3–30, 37, 143–150, 215–234, 240–256.
Nader Engheta, Richard W. Ziolkowski.
- [2]. *Metamaterials and Plasmonics: Fundamentals, Modelling, Applications*. (2008-12). New York: Springer-Verlag. pp. 3–10, Chap. 3, 106.
Saïd Zouhdi, Ari Sihvola, Alexey P. Vinogradov.
- [3]. "What are Electromagnetic Metamaterials?" (2006-06-10). *Novel Electromagnetic Materials*. The research group of D.R. Smith. Retrieved 2009-08-19.
David R. Smith.
- [4]. *Physical Review B* 79 (11). (2009). "Local density of states, spectrum, and far-field interference of surface plasmon polaritons probed by cathodoluminescence".
M. Kuttge, E. Vesseur, A. Koenderink, H. Lezec, H. Atwater, F. García De Abajo, A. Polman.
- [5]. *Laser & Photonics Reviews* 4 (6). (2010). "Searching for better plasmonic materials".
P. R. West, S. Ishii, G. V. Naik, N. K. Emani, V. M. Shalaev, A. Boltasseva.
- [6]. *Science* 331 (6015). (2011). "Low-Loss Plasmonic Metamaterials".
A Boltasseva, H. A. Atwater.
- [7]. *Classical Electrodynamics*. (1962) Wiley & Sons Chapter 17.3-5
John David Jackson.
- [8]. *Solid State Physics*. (1976) Harcourt College Publishers. Chapters 1 & 2
Neil W. Ashcroft, N David Mermin.
- [9]. *Plasmonics* 6 3 491–506 (2011). "A review on functionalized gold nanoparticles for biosensing applications".
S. Zeng, Ken-Tye Yong, Indrajit Roy, Xuan-Quyen Dinh, Xia Yu, Feng Luan.
- [10]. *Small* 4 2 202–5 (2008). "Plasmonic Au/Co/Au nanosandwiches with Enhanced Magneto-Optical Activity".
Juan B. González-Díaz, Antonio García-Martín, José M. García-Martín, Alfonso Cebollada, Gaspar Armelles, Borja Sepúlveda, Yury Alaverdyan, Mikael Käll.
- [11]. *Appl. Phys. Lett.* 96 8 081915 (2010). "Evidence of localized surface plasmon enhanced magneto-optical effect in nanodisk array".
Guan Xiang Du, Tetsuji Mori, Michiaki Suzuki, Shin Saito, Hiroaki Fukuda, Migaku Takahashi.
- [12]. *Sensors and Actuators B Chemical* 176 1128 (2012). "Size dependence of Au NP-enhanced surface plasmon resonance based on differential phase measurement".
Shuwen Zeng, Xia Yu, Wing-Cheung Law, Yating Zhang, Rui Hu, Xuan-Quyen Dinh, Ho-Pui Ho, Ken-Tye Yong.

- [13]. *Laser Photonics Rev.* 7 No. 3 329–349 (2013). "Fano resonance in novel plasmonic nanostructures".
Mohsen Rahmani, Boris Luk'yanchuk, Minghui Hong.
- [14]. *ACS Nano VOL. 5 NO. 8* 6754–6763 (2011). "Observation of the Fano Resonance in Gold Nanorods Supported on High-Dielectric-Constant Substrates".
Huanjun Chen, Lei Shao, Tian Ming, Kat Choi Woo, Yat Cho Man, Jianfang Wang, Hai-Qing Lin.
- [15]. *Nature Communications* 3 914 (2012). "Fano interference governs wave transport in disordered systems".
Alexander N. Poddubny, Mikhail V. Rybin, Mikhail F. Limonov, Yuri S. Kivshar.
- [16]. *Physical Review B* 88, 1554 11 (2013). "Theory of coupled plasmon modes and Fano-like resonances in subwavelength metal structures".
Carlo Forestiere, Luca Dal Negro, and Giovanni Miano.
- [17]. *Optical Metamaterials: Fundamentals and Applications*. November 2009 Springer. pp. Chapter 2.4
Vladimir Shalaev, Cai Wenshan
- [18]. *Journal of Applied Physics* 114, 164102 (2013). "Effective medium approximations for anisotropic composites with arbitrary component orientation".
Ohad Levy and Elena Cherkayev.
- [19]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, Vol. 205 (1906), pp. 237-288. "Colours in Metal Glasses, in Metallic Films, and in Metallic Solutions. II"
J. C. Maxwell Garnett
- [20]. *Optical Properties of Solids*. 1972. Academic Press. New York City.
Frederick Wooten.
- [21]. *Journal of Electrostatics* 58 (2003) 59–76. "Effective medium theory for dispersions of dielectric ellipsoids".
Stefano Giordano
- [22]. *Electromagnetic theory*. 1941 McGraw-Hill. New York
J. A. Stratton.
- [23]. *J. Phys. Chem. C* 112 7356 (2008). "Optical properties of elongated noble metal nanoparticles".
A. L. González, J. A. Reyes-Esqueda and Cecilia Noguez.
- [24]. *Optics Express* 710, Vol. 16, (2008). "Large optical birefringence by anisotropic silver nanocomposites."
Jorge Alejandro Reyes-Esqueda, Carlos Torres-Torres, Juan Carlos Cheang-Wong, Alejandro Crespo-Sosa, Luis Rodríguez-Fernández, Cecilia Noguez, Alicia Oliver
- [25]. *Optics Express* 12849, Vol. 17, No. 15, (2009). "Anisotropic linear and nonlinear optical properties from anisotropy-controlled metallic nanocomposites".
Jorge Alejandro Reyes-Esqueda, Vladimir Rodríguez-Iglesias, Héctor-Gabriel Silva-Pereyra, Carlos Torres-Torres, Ana-Laura Santiago-Ramírez, Juan Carlos Cheang-

Wong, Alejandro Crespo-Sosa, Luis Rodríguez-Fernández, Alejandra López-Suárez, and Alicia Oliver.

- [26]. *Appl. Surf. Sci.* 259, 574-581 (2012). "Size characterization of noble-metal nanocrystals formed in sapphire by ion irradiation and subsequent thermal annealing".
P.-E. Mota-Santiago, et al.
- [27]. *Appl. Phys. Lett.* En preparación. "Deformation of Au nanoparticles embedded in α -Al₂O₃ by swift heavy-ion irradiation".
P.-E. Mota-Santiago, et al.
- [28]. *Physical Review B* volume 6, number 12, 15 December (1972). "Optical constants of the noble metals".
P.B. Johnson and R.W. Christy.
- [29]. *J. Appl. Phys.* 64, 3727 (1988). "Optical dielectric functions for amorphous Al₂O₃ and γ -Al₂O₃".
Y. T. Chu, J. B. Bates, C. W. White, and G. C. Farlow
- [30]. Universidad Nacional Autónoma de México. Programa de posgrado en ciencias físicas. Tesis de maestría. Enero 2014. "Efectos de forma en las resonancias plasmónicas de nanopartículas".
Rocío Margoth Córdova Castro.
- [31]. *J. Phys. Chem. C* 118 4899 (2014). "Generalized Effective Medium Theory to Extract the Optical Properties of Two-Dimensional Nonspherical Metallic Nanoparticle Layers".
Yann Battie, Aotmane En Naciri, William Chamorro and David Horwat
- [32]. *Journal of Optical Society of America* Vol. 28, No. 7 July (2011). "Modeling of time with metamaterials".
Igor I. Smolyaninov and Yu-Ju Hung
- [33]. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 8 4 331 (2007). "A localized surface plasmon resonance based immunosensor for the detection of casein in milk".
Ha Minh Hiep, Tatsuro Endo, Kagan Kerman, Miyuki Chikae, Do-Kyun Kim, Shohei Yamamura, Yuzuru Takamura, Eiichi Tamiya.
- [34]. *J. Appl. Phys.* 101 9 093105 (2007). "Surface plasmon enhanced silicon solar cells".
S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, M. A. Green.
- [35]. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 8 4 277 (2007). "Phenomenological studies of optical properties of Cu nanowires".
Kitsakorn Locharoenrat; Haruyuki Sano; Goro Mizutani.
- [36]. *Physical Review X* volume 4, 011049 (2014) "Quantum Spectroscopy of Plasmonic Nanostructures".
Dmitry A. Kalashnikov, Zhenying Pan, Arseniy I. Kuznetsov, and Leonid A. Krivitsky.