



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

MÉTODO DE TRANSFORMACIÓN T-MATRIX PARA  
NANOPARTÍCULAS DE ORO EMBEBIDAS EN SÍLICE

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
FÍSICA

PRESENTA:  
JESSICA HUELGAS MORENO.

DIRECTOR DE TESIS:  
DRA. ALICIA MARÍA OLIVER Y GUTIÉRREZ.

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., Febrero 2019





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.



*A mis papás,  
hermana,  
Amigos.*



# Agradecimientos

A mi madre Ernestina Moreno Corona, a mi padre Carlo Huelgas López y a mi hermana Cinthia Huelgas Moreno . . .

Berenice Domínguez Sánchez

Psi. Wanda Weber Marín

Dra. Alicia María Oliver y Gutiérrez

Dr. Alipio Gustavo Calles Martínez

Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón

Dr. Juan Carlos Cheang Wong

Dr. José Gonzalo González Reyes

Dr. José Ernesto Marquina Fábrega

Dr. Luis Miguel de la Cruz Salas

Dr. José Manuel Alvarado Reyes

Mat. José Gabriel Ocampo Márquez

Dr. Héctor Gabriel Silva Pereyra

Dr. Jesús Arenas Alatorre

Prof. José Luis Trejo

Nohemí Araceli Sanchez Uribe

Miguel Oran Pérez

Belinda Soto Tumalán

Vania Jazmín Galvan Loredó

Cristian Daniel Zamora Muñoz

Avilínea Reyes

Nydia Mirna Rodríguez Alatorre

Carlos Iván Arcila Berzunza

Mónica Macías Villanueva

Mons. Dr. Enrique Glennie Graue

Mons. Jorge Palencia Ramírez de Arellano

M. I. Sr. Canónigo Ángel Carlos Arturo Ruíz y Alvarado

M. I. Sr. Canónigo Juan de Dios Olvera Delgadillo

Mirla Gandarilla Baltierra

Carlos Martínez

Carlos Roberto Rivera Robles  
Xavier Nuño Galvin  
German Glennie Graue  
Gloria Zamudio León  
Javier Ramírez Mireles  
Alberto de la Mora Hernández  
Act. Pamela Villagrán  
Dra. Catalina Elizabeth Stern Forgach  
Proyecto DGAPA-UNAM IN108217  
Proyecto CONACyT 222485  
Francisco Javier Jaimes Beristain por el manejo del acelerador  
Mauricio Escobar por la asistencia en el acelerador  
Juan Gabriel Morales en el manejo de las muestras y los tratamientos térmicos

*Jessica Huelgas Moreno*

---

# Índice general

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Introducción</b>  | <b>1</b>  |
| <b>1. Implantación, formación y deformación de nanopartículas metálicas</b>      | <b>3</b>  |
| 1.1. <b>Nanopartículas metálicas contenidas dentro de una matriz dieléctrica</b> | <b>3</b>  |
| 1.1.1. Implantación de iones . . . . .   | 3         |
| 1.1.2. Matriz de dióxido de silicio . . . . .                                    | 6         |
| 1.2. <b>Formación y crecimiento de nanopartículas de oro</b>                     | <b>7</b>  |
| 1.2.1. Formación de nanopartículas . . . . .                                     | 8         |
| 1.2.2. Coeficiente de difusión . . . . .   | 8         |
| 1.3. <b>Deformación de nanopartículas metálicas por irradiación iónica</b>       | <b>9</b>  |
| 1.3.1. Modelos de deformación . . . . .  | 10        |
| <b>2. Electrodinámica clásica en la materia</b>                                  | <b>13</b> |
| 2.1. <b>Ecuaciones de Maxwell</b>  | <b>13</b> |
| 2.1.1. Condiciones de Frontera . . . . .   | 15        |
| 2.2. <b>De las ecuaciones de Maxwell a la ecuación de Helmholtz</b>              | <b>16</b> |
| 2.2.1. Ecuación de onda . . . . .  | 16        |
| 2.2.2. Solución de la Ecuación Vectorial de Helmholtz . . . . .                  | 17        |
| <b>3. Propiedades ópticas de nanocúmulos metálicos embebidos en sílice</b>       | <b>23</b> |
| 3.1. <b>Plasmones de superficie localizados</b>                                  | <b>23</b> |
| 3.1.1. Extinción, absorción y dispersión . . . . .                               | 24        |
| 3.1.2. Densidad Óptica . . . . .   | 25        |
| 3.2. <b>Teoría de Mie</b>  | <b>28</b> |
| 3.3. <b>Modelos microscópicos</b>  | <b>29</b> |
| 3.3.1. Modelo del oscilador dipolar (modelo de Lorentz) . . . . .                | 29        |
| 3.3.2. Aproximación cuasi-estática . . . . .                                     | 36        |
| 3.3.3. Constante dieléctrica . . . . .   | 38        |
| 3.3.4. Constantes ópticas . . . . .  | 40        |
| 3.4. <b>Nanopartículas de metales nobles</b>                                     | <b>45</b> |
| 3.4.1. Efectos de tamaño . . . . .   | 48        |

---

|  |            |
|--|------------|
| 3.4.2. Nanopartículas no-esféricas . . . . .   | 49         |
| <b>4. Método computacional T-Matrix</b>  | <b>53</b>  |
| 4.1. Antecedentes del método T-Matrix para el cálculo de la dispersión               | 53         |
| 4.2. Formulación del método numérico . . . . .                                       | 54         |
| 4.2.1. Descripción del código . . . . .  | 54         |
| 4.2.2. Expresión de la matriz T . . . . .  | 57         |
| 4.2.3. Consideraciones generales . . . . .   | 61         |
| 4.3. Absorción óptica mediante el método T-Matrix . . . . .                          | 62         |
| <b>5. Procedimiento Experimental</b>   | <b>65</b>  |
| 5.1. Método de preparación de nanopartículas de oro embebidas en sílice . . . . .    | 65         |
| 5.2. Medición de la absorción óptica . . . . .                                       | 67         |
| 5.3. Caracterización óptica de nanopartículas de oro implantadas en sílice . . . . . | 68         |
| <b>6. Resultados y Discusión</b>   | <b>69</b>  |
| <b>Conclusiones</b>  | <b>83</b>  |
| <b>Apéndices</b>   | <b>85</b>  |
| <b>A. Coordenadas Rotacionales</b>   | <b>87</b>  |
| A.1. Coordenadas Esféricas . . . . .   | 87         |
| A.2. Coordenadas Esferoidales Prolatas . . . . .                                     | 89         |
| A.3. Separabilidad de la ecuación tridimensional de Helmholtz . . . . .              | 91         |
| <b>B. Condición de radiación de Sommerfeld</b>                                       | <b>101</b> |
| <b>C. Función dieléctrica compleja</b>   | <b>103</b> |
| <b>D. Líneas principales del código T-Matrix</b>                                     | <b>105</b> |
| <b>E. Expansión en series del campo electromagnético</b>                             | <b>107</b> |
| <b>Bibliografía</b>  | <b>109</b> |

---

# Introducción

Casi todos los fenómenos y dispositivos electromagnéticos son el resultado de la interacción entre **ondas** y **materia**. Aprovechando este conocimiento, científicos e ingenieros han sintetizado materiales artificiales con el objetivo de tener un mejor control sobre las ondas electromagnéticas. Además, los centros tecnológicos, científicos y de investigación, han focalizado su atención en microestructuras (del orden de  $10^{-6}$  m) y nanoestructuras (del orden de  $10^{-9}$  m) modernas que exhiben propiedades ópticas excéntricas. A estos materiales se les ha asignado el nombre de **metamateriales**; haciendo referencia a materiales que no se comportan de manera convencional.

En términos generales, estos materiales muestran características extraordinarias cuando responden a cambios o alteraciones del medio circundante (luz, sonido, temperatura, voltaje, etc.). Esencialmente, la investigación de metamateriales está relacionada con la innovación y la explotación de los parámetros espaciales de las propiedades electromagnéticas, mejor conocida como **respuesta óptica**.

Para la creación y caracterización de estos nuevos materiales, es necesario comprender que la mayoría de los fenómenos electromagnéticos obedecen a las ecuaciones de Maxwell, las cuales son un conjunto de ecuaciones que describen la interacción entre *campos*, *fuentes* y la *composición de los materiales*. Al afectar un sistema, se puede influir en la organización de las cargas eléctricas y en los dipolos magnéticos del medio; y los campos pueden inducir polarización y magnetización en cierto grado, dependiendo del material en cuestión.

Las propiedades electromagnéticas de un material están determinadas por dos parámetros físicos: la **permitividad**  $\epsilon$  y la **permeabilidad**  $\mu$  las cuales describen el acoplamiento eléctrico y magnético de un material, respectivamente. Estos dos parámetros, acompañados de otros dos valores relacionados – el índice de refracción  $n = \sqrt{\mu\epsilon}$  y la impedancia  $Z = \sqrt{\mu/\epsilon}$  – son esencialmente parámetros macroscópicos porque se usan para describir la respuesta media global del material como un todo. Por otro lado, en la escala macroscópica, las características y respuestas detalladas de las estructuras inhomogéneas son promediadas de tal forma que se pueden establecer relaciones entre los campos vectoriales macroscópicos de las ecuaciones de Maxwell, llamadas: campo eléctrico **E**, campo magnético **H**, vector

de desplazamiento eléctrico o vector de densidad eléctrica de flujo  $\mathbf{D}$  y densidad de flujo magnético  $\mathbf{B}$ . Este es el origen de los parámetros de permitividad y permeabilidad de los materiales [1].

En el campo de la física óptica, estos fenómenos se describen frecuentemente a través de los valores de transmitancia y reflectancia de la luz con un cierto retardo, tomando en cuenta también la dispersión y la absorción del material.

De forma particular, en el presente trabajo se describe y se analiza uno de los sistemas que ha tenido más auge en las últimas décadas en el ramo de los metamateriales ópticos: se trata de **sistemas compuestos por nanopartículas metálicas embebidas en matrices dieléctricas transparentes**. Estas estructuras prometen aplicaciones más eficientes en comunicaciones, optoelectrónica, almacenamiento y procesamiento de información, biosensores, imágenes con superresolución, invisibilidad, etc. [2]. Esto obedece a que la respuesta óptica de estas nanopartículas metálicas embebidas en dieléctricos, muestra una oscilación colectiva de los electrones de conducción, provocando que el material en conjunto, muestre un fenómeno conocido como **resonancia del plasmón de superficie (Surface Plasmon Resonance, SPR**, por sus siglas en inglés).

En los siguientes capítulos de esta tesis se describe la producción y caracterización de un sistema particular conformado por tres muestras de nanopartículas de oro; una de ellas con geometría esférica y las dos restantes con geometría esferoidal prolata, implantadas en matrices de sílice. El formalismo físico se adquiere de los modelos de: **Mie-Drude-Lorentz-Sommerfeld** que dan sustento a la respuesta óptica del material debido a la función dieléctrica de la interfaz metal-dieléctrico.

Por otro lado, se describe y se hace uso del método numérico conocido como **T-Matrix**, creado originalmente por investigadores de la NASA, para simular la dispersión de granos de polvo interplanetarios e interestelares con diferentes geometrías (del orden de  $10^{-6}\text{m}$ ), el cual fue modificado por un grupo de científicos del Instituto de Física de la U.N.A.M. para su aplicación en el campo de las nanopartículas metálicas embebidas en dieléctricos.

Finalmente, a través de los espectros de absorción experimentales y simulados donde se observan las resonancias del plasmón de superficie localizadas, y a través de varias micrografías obtenidas por TEM, se obtiene un panorama más completo de las características morfológicas y de los tamaños de las nanopartículas de oro contenidas en las muestras.

A partir de esta información, se adquieren herramientas para tener un mejor control de la distribución de tamaños y alargamientos de las nanopartículas que se manufacturan en el Instituto de Física de la U.N.A.M.

---

# Capítulo 1

## Implantación, formación y deformación de nanopartículas metálicas

### 1.1. **Nanopartículas metálicas contenidas dentro de una matriz dieléctrica**

Se han desarrollado diversos métodos para fabricar distintos tipos de nanocompuestos como: implantación iónica, sol-gel, ablación láser, etc. Sin embargo, independientemente del método de fabricación, las aplicaciones prácticas de estos materiales dependen fuertemente de parámetros como el tamaño y la forma de las nanopartículas (NPs), la fracción de volumen ocupada, la homogeneidad en la distribución y su composición.

#### 1.1.1. Implantación de iones

Cada uno de los métodos utilizados para fabricar nanocompuestos tiene sus propias limitantes. Aunque la implantación de iones no es tan versátil como otras técnicas, aún conserva ventajas atractivas. Por ejemplo, se ha comprobado que la implantación de iones (seguida de un recocido térmico) es un método muy útil para obtener grandes fracciones de volumen de NPs embebidas en matrices sólidas. Adicionalmente, dichas nanopartículas se encuentran localizadas a una profundidad bien definida, ya que ésta es controlada principalmente por la energía con la que se implantan los iones [3].

El método de implantación de iones es utilizado para introducir iones que viajan a altas velocidades en el interior de materiales sólidos.

Durante el trayecto del ión, éste va expulsando átomos del material sólido que penetra, dejando vacancias y a su vez creando nuevos proyectiles, es decir, los átomos expulsados

repiten el proceso anterior, desplazando átomos hasta que pierden toda su energía y quedan implantados a una cierta profundidad en el interior. Así es como se forman cascadas de colisiones dentro del material, las cuales crean desplazamientos. Estas colisiones crean desplazamientos de materia los cuales son identificados como daños en el material. Globalmente es posible obtener la información del daño que produce la irradiación iónica sobre el material irradiado utilizando simulaciones de Monte Carlo. En el presente trabajo no se profundiza sobre este tema.

Debido a que las propiedades físicas y químicas del sustrato cambian en presencia de estos iones, se obtiene un material de composición diferente comparado con el material que se tenía inicialmente [4]. De esta manera, la caracterización del nuevo material también se basa en el estudio de la interacción de las partículas cargadas con la materia.

El conocimiento de este fenómeno ha ocasionado una revolución tecnológica y ha dado lugar al nacimiento de la metalurgia iónica, cuyo propósito es la creación controlada de nuevas fases y precipitados en las capas superficiales de los sustratos, para mejorar las propiedades de fricción, desgaste, dureza, corrosión, etc. El campo que estudia los procesos de interacción de partículas atómicas con la materia, es un área de enorme actividad por razones de interés básico y por múltiples aplicaciones tecnológicas.

Siguiendo esta línea, una de las aplicaciones tecnológicas ampliamente difundida en nuestros días, y que concierne a esta tesis, es la implantación de iones de elementos metálicos sobre matrices de sílice, que posteriormente, a partir de ciertos tratamientos, permitirán la formación de nanopartículas. Estos nanocúmulos presentan propiedades que los hacen atractivos para aplicaciones en optoelectrónica: como es el caso de compuertas ópticas y guías de onda activas.

El éxito del uso de esta técnica depende de lograr un total entendimiento de los procesos involucrados en la síntesis y en el control apropiado de estas nanoestructuras embebidas a diferentes profundidades determinadas por la energía de implantación.

Por ello, es muy importante poder conocer con exactitud cómo es la distribución de los iones implantados en el interior del material. En la actualidad, los desarrollos teóricos han permitido simular, a través de programas de cómputo, los efectos que se producen durante la implantación, además de establecer algunas aproximaciones que permiten la predicción de la forma en la que se distribuirán los iones implantados.

---

## Acelerador Pelletrón

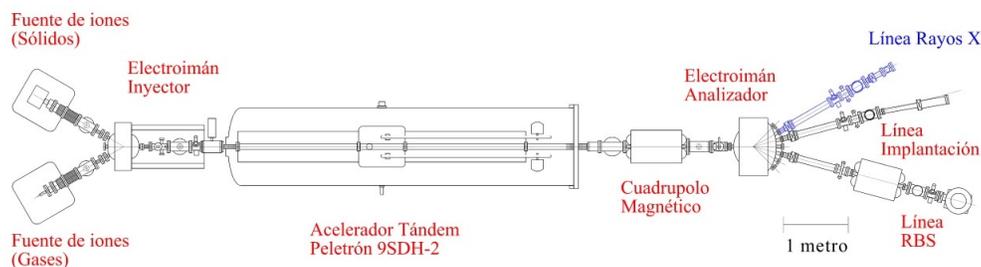
Para la implantación de iones se requiere de un dispositivo el cual se conoce como implantador iónico o acelerador de partículas. Los aceleradores, comúnmente utilizados para la implantación, son de tipo electrostático: placas paralelas, Van de Graaff, Pelletron, Tandem, etc. En general, la estructura del proceso tecnológico se divide en cuatro fases, ver figura 1.1.

- i) **Fuente de iones.** El Pelletron cuenta con dos fuentes de iones negativos. La primera, llamada SNICS (Source of Negative Ions by Cesium Sputtering), puede producir una gran variedad de iones negativos a partir de un material sólido usado como cátodo. Los iones son producidos mediante erosión iónica del sólido por átomos de  $Cs$ . En este trabajo se usaron placas sólidas de  $Si$  y  $Au$  para la producción de iones, los cuales, posteriormente serán implantados en matrices de  $SiO_2$ . La segunda es una fuente de radiofrecuencia que ioniza gas, llamada Alphasource; está diseñada específicamente para producir iones negativos de  $He^-$  y poder analizar materiales por retrodispersión nuclear.
- ii) **Sistema de aceleración.** A continuación, los iones negativos (generados por alguna de las dos fuentes) son dirigidos hacia el acelerador mediante un electroimán inyector. Adentro del tubo acelerador una serie de platos equipotenciales de voltaje positivo ascendente, acelera los iones hasta el centro del tubo, donde se encuentra la terminal de alto voltaje con un valor máximo de  $3 MeV$ .
- iii) **Sistema de deflexión ó barrido.** A la salida del tubo acelerador se encuentra un cuadrupolo que enfoca nuevamente el haz iónico.
- iv) **Cámara de implantación.** Los iones son dirigidos hacia la trayectoria final deseada para realizar la implantación de iones en un material (línea de implantación) o su caracterización (línea de análisis). Por lo tanto, la densidad de proyectiles implantados dependerá del área seleccionada. Al número total de proyectiles por unidad de área que llega a la muestra, se le llama *afluencia* y se denota con el símbolo  $\phi$ :

$$\phi = \frac{it}{QA} \quad (1.1)$$

Por sencillez, se ha supuesto que la intensidad de corriente eléctrica  $i$ , no cambia durante todo el tiempo  $t$  que dura la irradiación sobre el área de superficie  $A$ ;  $Q$  es la carga de cada proyectil.

---



**Figura 1.1:** Fases del proceso de implantación.

Cambiando la energía en el acelerador de partículas, se pueden modificar las características del haz incidente y de esta forma producir resultados diferentes sobre la superficie en cuestión. Además, modificando el ángulo de incidencia del haz de iones se puede modificar la generación de daño durante la implantación y el alcance promedio de los proyectiles.

Debido a la diversidad de experimentos que se pueden realizar modificando las variables y condiciones de corriente, tiempo o área, se sabe que la técnica de implantación es muy versátil y posee un inmenso alcance de aplicaciones.

### 1.1.2. Matriz de dióxido de silicio

La **silíce** se caracteriza por una alta transparencia en la región visible y ultravioleta del espectro electromagnético debido a la banda prohibida de  $9\text{ eV}$  que existe entre la banda de valencia y la banda de conducción; estas mismas propiedades le confieren su cualidad como excelente aislante, lo que la hace tan atractiva para la industria microelectrónica.

Existen más de 100 tipos de dióxido de silicio, sin embargo, en este trabajo se realizan implantaciones sobre sustratos de *dióxido de silicio amorfo*, también conocida como *silíce porosa*, ó comúnmente "**silíce**", figura 1.2.

Las propiedades del átomo de silicio se pueden inferir de la estructura electrónica que se encuentra registrada en la tabla periódica de los elementos:  $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2)$ , con los cuatro electrones de valencia que se encuentran en las capas externas se forman enlaces covalentes con átomos vecinos, por otro lado, a través de varios métodos se ha demostrado que los átomos de silicio forman estructuras cristalinas tetraédricas tipo diamante.

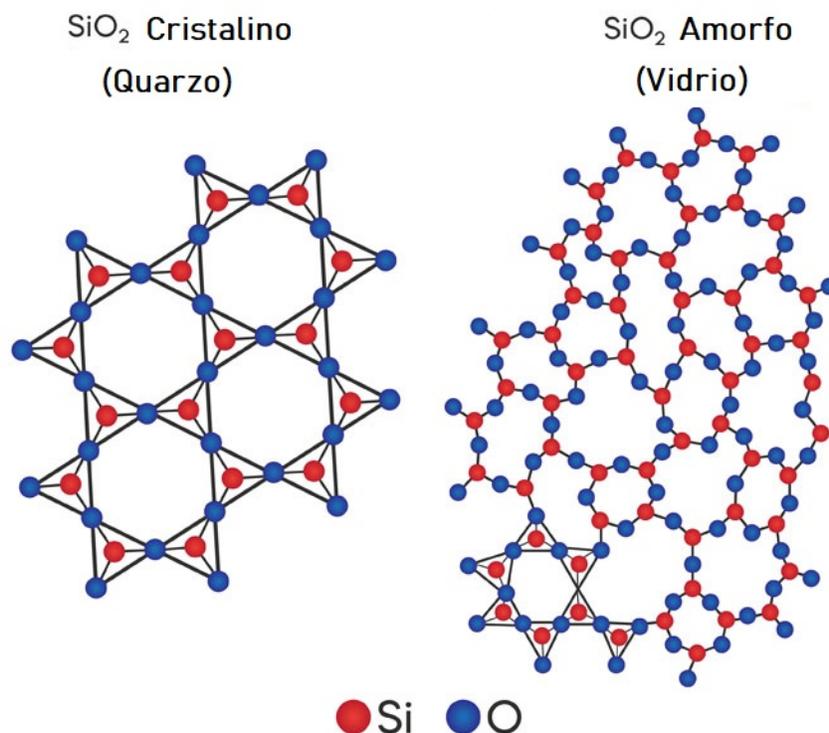


Figura 1.2: Dióxido de silicio en su estructura cristalina y en su estructura amorfa.

## 1.2. Formación y crecimiento de nanopartículas de oro

Una vez que se han implantado los iones metálicos de oro dentro de la matriz de sílice, (como se mencionó en el apartado anterior) se continúa con otros dos procedimientos para obtener un aglomerado nanoscópico bien definido de partículas llamados "**nucleación**" y "**crecimiento**".

A la fecha, no ha sido posible obtener una descripción completa de la teoría de la nucleación de nanocúmulos, debido a la complejidad de los múltiples procesos que en ella se llevan a cabo. Sin embargo, se puede realizar una descripción general.

La teoría básica de la nucleación indica que este proceso comienza cuando la temperatura sobre la matriz de sílice que contiene los iones implantados de oro, es lo suficientemente alta como para que los iones sobrepasen las barreras del potencial interatómico establecidas dentro del sólido, exhibiendo una movilidad suficientemente alta dentro de la red. La nucleación y crecimiento pueden ser gobernados por el coeficiente de difusión, pero también por la afinidad química [5] [6]. La primera da pie a un crecimiento lineal en el tiempo,

mientras que la segunda, a una dependencia temporal del tipo raíz cuadrada. Además, un punto importante que se debe tener en cuenta es que el efecto de difusión y las diferentes afinidades químicas son fuertemente afectadas por la presencia de los distintos tipos de defectos dentro del material, lo cual involucra una evolución diferente en el tiempo y en la temperatura [7], [8].

### 1.2.1. Formación de nanopartículas

En un sistema a cierta temperatura, donde se encuentra una concentración de soluto (iones de  $Au$ ) superior al límite de solubilidad de otro elemento (cristal madre, solvente ó matriz de silicio), ocurrirá de forma espontánea la condensación del soluto, es decir: pequeñas partículas sólidas de dimensiones críticas, se formarán dentro de la matriz. A este proceso se le conoce como nucleación.

De acuerdo a la *secuencia de formación de granos cristalinos*, después de la nucleación, los cúmulos pasan por una etapa de crecimiento de grano. La solución analítica exacta del proceso de crecimiento de un cúmulo esférico es muy difícil de obtener, por tal motivo se han empleado diversas aproximaciones que se acercan a la solución real.

La ecuación de contorno que describe la difusión de cada uno de los solutos  $i$  es de la siguiente forma, [11]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{x^2} \quad (1.2)$$

Donde  $D$  es el coeficiente volumétrico de difusión (el cual se considera independiente de la posición) y  $C = C(r, t)$  es el campo de concentración en la matriz alrededor del precipitado.

### 1.2.2. Coeficiente de difusión

La difusión en sólidos es uno de los problemas teóricos más complejos de la física del *estado sólido* y la *ciencia de materiales*, debido a que intervienen varios parámetros en el cálculo del coeficiente de difusión. Sin embargo, en cuanto a la dependencia con la temperatura, empíricamente se ha determinado que el coeficiente de difusión se comporta en un amplio intervalo de temperatura según la expresión, [12]:

$$D = D_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1.3)$$

Donde  $E_a$  es la energía necesaria para que la partícula venza la barrera de potencial, también conocida como *Energía de Activación de Arrhenius* [9], [10], y pase de un sitio a otro,  $D_0$  es la constante de difusión que es independiente de la temperatura,  $R$  es la constante universal de los gases  $8.3145 \frac{J}{K \cdot mol}$  y  $T$  la temperatura absoluta. A esa forma funcional de  $D$  se le denomina relación de Arrhenius, la cual se utiliza para modelar la variación de temperatura de coeficientes de difusión, población de vacancias cristalinas, velocidad de afluencia, y muchas otras reacciones o procesos inducidos térmicamente.

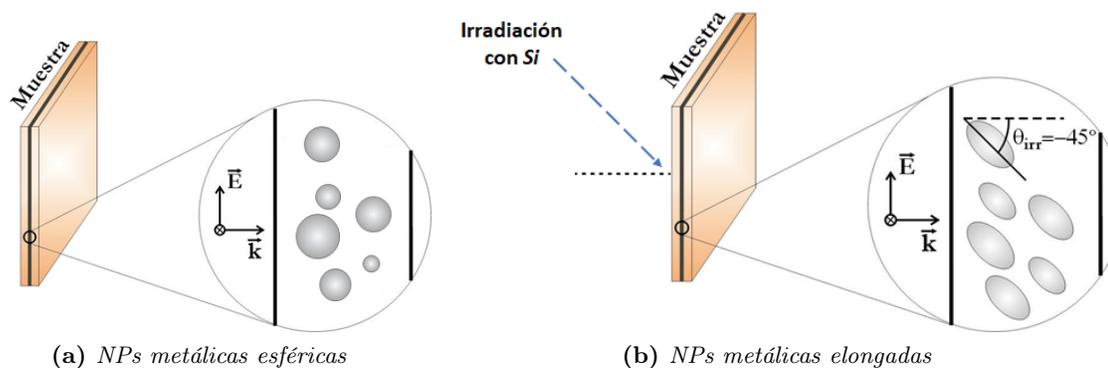
La difusión de los metales nobles en el silicio ocurre mayormente a través del mecanismo intersticial, [40]. En este mecanismo, los átomos de soluto que se encuentran ocupando sitios intersticiales de la matriz, se difunden por medio de saltos de un sitio intersticial a otro vecino. Este mecanismo predomina debido a la poca o ninguna interacción química de estos metales con el silicio. Eso evita que los átomos de metal se conviertan en defectos sustitucionales en la red, que es una condición necesaria para que existan otros mecanismos de difusión.

### 1.3. Deformación de nanopartículas metálicas por irradiación iónica

En la actualidad existen varios grupos de investigación científica que, además de producir NPs metálicas embebidas en dieléctricos, irradian las muestras con diferentes tipos de iones muy energéticos para deformarlas.

Las muestras que se analizan en este trabajo, se han irradiado con iones de silicio a alta energía, de esta forma, los iones de silicio se incorporan a la matriz sin afectar la respuesta óptica del material.

Se ha observado que al someter a las NPs metálicas embebidas en sílice a la irradiación con iones energéticos de  $Si$ , algunas de las NPs se deforman, de manera que quedan alargadas en la dirección del haz del  $Si$ , obteniendo una forma elipsoidal. Además, se sabe que el grado de elongación o excentricidad de las NPs depende de la afluencia y de la energía de irradiación. De esta forma se cuenta con un material anisotrópico creado por la irradiación que depende de esos dos parámetros. En la figura 1.3, se ilustra el proceso de irradiación y deformación de las NPs metálicas.



**Figura 1.3:** Irradiación con *Si* a un ángulo de  $-45^\circ$  con respecto a la normal de la matriz de sílice.

### 1.3.1. Modelos de deformación

En la literatura existen dos modelos que intentan explicar los mecanismos de deformación de las NPs metálicas [42]:

1. **El modelo de flujo plástico.** El ión de *Si* al atravesar la matriz de sílice crea un flujo viscoelástico que produce una expansión sobre el mallado interno de la matriz en dirección perpendicular a su trayectoria. Por lo que la presión que se genera en la malla podría comprimir las NPs metálicas.

2. **El modelo D'Orleans.** El autor de este modelo combina la formación de trazas con el modelo de flujo plástico. En el modelo de trazas, las NPs se funden a consecuencia del ión que provoca la deformación, de modo tal que las NPs metálicas fluyen a través de la traza que generó el ión. De acuerdo a lo anterior se ha pensado en tres posibles casos:

- a) La NP de metal tiene un tamaño por debajo del cual, con el paso del ión a través de ella, se deposita la energía suficiente para evaporarla. Por lo que los fragmentos o átomos del metal podrían incorporarse a otras NPs cercanas a su vecindad si es que existen, o quedarse dispersas dentro de la matriz.
- b) La NP de metal tiene el tamaño suficiente para fundirse y ésta pudiera fluir a través de la traza del ión, a consecuencia de que, entre la NP metálica y la sílice, existen diferencias entre los coeficientes de expansión térmica y conductividad térmica durante el proceso.

- c) La NP de metal tiene un tamaño grande, donde el paso del ión no le deposita suficiente energía para que ocurra la fusión, entonces no ocurre ninguna deformación.



## Capítulo 2

# Electrodinámica clásica en la materia

### 2.1. Ecuaciones de Maxwell

La descripción clásica de los fenómenos electrodinámicos que se conoce hoy en día se basa en los trabajos de J. C. Maxwell, quien resumió en 1865 las leyes aisladas de Coulomb, Ampère y Faraday en una forma unificada. Estas ecuaciones se presentan aquí como ecuaciones diferenciales parciales lineales:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{J} \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (2.4)$$

En este caso,  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{H}$  denotan los vectores de campo eléctrico y magnético, respectivamente,  $\rho$  es la densidad de cargas eléctricas libres y  $\mathbf{J}$  es la densidad de corriente de carga eléctrica.

Para conocer el comportamiento de los campos electromagnéticos adentro de un material se requieren ecuaciones adicionales: el desplazamiento dieléctrico  $\mathbf{D}$  y la densidad de flujo magnético  $\mathbf{B}$  con la respuesta dieléctrica del medio considerado. Las relaciones constitutivas son:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.5)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu \mathbf{H} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (2.6)$$

Las cuales describen la relación entre la polarización eléctrica  $\mathbf{P}$  y la magnetización  $\mathbf{M}$  del medio y los vectores del campo externo  $\mathbf{E}$  o  $\mathbf{H}$ ;  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{Fm}^{-1}$  y  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{NA}^{-2}$  son constantes naturales en el vacío y representan la constante dieléctrica y la permeabilidad; las constantes de proporcionalidad  $\epsilon$  y  $\mu$  denotan la constante dieléctrica y la permeabilidad del material.

Se debe tener presente que, las relaciones constitutivas se mantienen solo en el caso de que el medio sea lineal.

Además, se supone que el medio es homogéneo e isotrópico y su respuesta ante un campo aplicado es local e instantáneo. Si se cumplen estos supuestos, entonces la constante dieléctrica y la permeabilidad solo dependen de la frecuencia. La descripción de todos los campos dependientes del tiempo, está dada por los armónicos esféricos. Esta es la dependencia del tiempo de los campos por un factor de la forma  $e^{-j\omega t}$ . Al combinar las ecuaciones 2.1, 2.2, 2.3 y 2.4, con las ecuaciones 2.5 y 2.6 se llega a las ecuaciones de Maxwell en un medio sin cargas libres y corrientes  $\mathbf{J}$  en el dominio de la frecuencia:

$$\nabla \cdot (\epsilon \mathbf{E}) = 0 \quad (2.7)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.8)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = -j\omega \epsilon \mathbf{E} \quad (2.9)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = +j\omega \epsilon \mathbf{B} \quad (2.10)$$

A partir de este sistema de ecuaciones, se puede explicar la evolución espacial y temporal de la energía electromagnética calculando los campos considerando su interacción con la materia.

Por lo tanto, las ecuaciones vectoriales de onda para el campo eléctrico y magnético se pueden obtener:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0 \quad (2.11)$$

$$\nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0 \quad (2.12)$$

Con ellas se describe la propagación de ondas electromagnéticas en un medio sin cargas. A partir de estas ecuaciones, se produce el número de onda  $k = \omega/c$  cuya velocidad de propagación  $c$  de ondas electromagnéticas en el medio es  $c = (\epsilon\epsilon_0\mu\mu_0)^{-1/2}$ . La ecuación de onda vectorial es el punto de partida para el cálculo de las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas. En el caso de una onda electromagnética plana incidente, debe resolverse la ecuación de onda vectorial.

### 2.1.1. Condiciones de Frontera

Las ecuaciones de Maxwell son válidas para puntos en donde  $\epsilon$  y  $\mu$  varían de manera continua. Cuando se está sobre una superficie de contacto (interfaz) que distingue entre un medio y otro, existe la posibilidad de que se genere una discontinuidad en la frontera. De esta manera, los vectores  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{H}$  pueden no ser continuos en dicho lugar. Es por esto que en estas interfaces se imponen las siguientes condiciones de frontera:

$$\text{Para } \mathbf{r} \text{ en la interfaz} = \begin{cases} [\mathbf{E}_{afuera}(\mathbf{r}) - \mathbf{E}_{adentro}(\mathbf{r})] \times \hat{\mathbf{n}}, & = 0 \\ [\mathbf{H}_{afuera}(\mathbf{r}) - \mathbf{H}_{adentro}(\mathbf{r})] \times \hat{\mathbf{n}}, & = 0 \end{cases} \quad (2.13)$$

En donde  $\hat{\mathbf{n}}$  es el vector normal que apunta hacia afuera de la superficie del medio. Las ecuaciones 2.13 indican que tanto las componentes tangenciales de  $\mathbf{E}$  como las de  $\mathbf{H}$  son continuas en las fronteras de dos medios con características diferentes.

Por lo tanto  $\hat{\mathbf{n}}$  denota el vector normal en la superficie límite de los dos medios. Además de la geometría de la partícula y el índice de refracción  $\sqrt{\epsilon_m}$  del medio circundante, la función dieléctrica dependiente de la frecuencia del material del que está constituida la partícula  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)$  juega un papel importante, ver Apéndice C. La permeabilidad del medio de las partículas  $\mu$  juega un rol subordinado para los materiales considerados en este trabajo; el oro es un material no magnético, por lo que se puede establecer  $\mu = 1$ . Más adelante, en otro apartado se describirá la función dieléctrica  $\epsilon(\omega)$ .

## 2.2. De las ecuaciones de Maxwell a la ecuación de Helmholtz

En este apartado se presentan las ecuaciones de Maxwell, y se muestra cómo estas ecuaciones son la base para obtener la ecuación de onda y posteriormente la ecuación de Helmholtz. Además, se explica la teoría para obtener la solución de la ecuación de onda vectorial a partir de la solución escalar, es decir, de acuerdo a esta teoría una vez que se cuenta con las soluciones escalares, es posible construir las soluciones vectoriales de la ecuación de Helmholtz.

### 2.2.1. Ecuación de onda

Las ecuaciones de Maxwell son un conjunto de cuatro ecuaciones que describen completamente el fenómeno electromagnético, ellas expresan cómo las cargas eléctricas producen campos eléctricos, los campos magnéticos variantes en el tiempo producen campos eléctricos, la ausencia experimental de monopolos magnéticos, como una corriente eléctrica y los campos eléctricos variantes en el tiempo producen campos magnéticos. La interdependencia de los campos eléctricos y magnéticos es un punto clave de la descripción de la naturaleza ondulatoria de la radiación de campos oscilantes.

Una función básica de las ecuaciones de Maxwell para los campos electromagnéticos es la existencia de las soluciones de onda viajeras que representan el transporte de energía de un punto a otro. En este sentido, en un medio simple no conductor, con ausencia de fuentes, las ecuaciones 2.1-2.4 se reescriben como sigue:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.14)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (2.15)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.16)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (2.17)$$

La ecuación 2.14 es la ley de inducción de Faraday, la ecuación 2.15 es la Ley eléctrica de Gauss, la ecuación 2.16 es la Ley magnética de Gauss y la ecuación 2.17 es la Ley de circuitos de Ampère.

Tomando como base estas ecuaciones podemos obtener la ecuación de onda [14]. Cuando el operador rotacional es aplicado en ambos lados de las ecuaciones 2.14 y 2.17, se obtiene:

$$\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} = -\frac{\partial}{\partial t} [\nabla \times \mathbf{B}] \quad (2.18)$$

$$\nabla(\nabla \cdot \mathbf{B}) - \nabla^2 \mathbf{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} [\nabla \times \mathbf{E}] \quad (2.19)$$

De acuerdo con las ecuaciones 2.15 y 2.16, la divergencia de  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{B}$  es cero, y sustituyendo las ecuaciones 2.14 y 2.17 en el rotacional, la ecuación de onda tanto para el campo eléctrico como para el magnético es:

$$\left[ \nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \begin{Bmatrix} \mathbf{E} \\ \mathbf{B} \end{Bmatrix} = 0 \quad (2.20)$$

Donde  $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}$ . Los campos  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{B}$  dependen de la posición y el tiempo. Si separamos la componente temporal asumiendo un comportamiento armónico, es decir, teniendo una solución temporal  $e^{j\omega t}$ , entonces sustituyendo esta solución en la ecuación 2.20, se tiene:

$$[\nabla^2 + k^2] \begin{Bmatrix} \mathbf{E} \\ \mathbf{B} \end{Bmatrix} = 0 \quad (2.21)$$

Esta es la ecuación vectorial de Helmholtz, donde  $k = \omega/c$  es el número de onda y representa la magnitud del vector de onda  $k = (k_x, k_y, k_z)$ , asociado con la dirección de propagación de la onda.

Es importante mencionar que en este apartado nos centraremos únicamente en valores reales de  $k$  para esta ecuación, ya que esto especifica que sólo están permitidas soluciones oscilatorias propagantes. Más adelante se analizarán los valores complejos los cuales representan que existen soluciones oscilatorias evanescentes o crecientes.

### 2.2.2. Solución de la Ecuación Vectorial de Helmholtz

La solución  $\mathbf{E}$  o  $\mathbf{B}$  de esta ecuación es una función vectorial, con la cual podemos estudiar propiedades físicas tales como la polarización, el momento angular, el momento lineal, los cuales son determinados por la solución rigurosa de la ecuación vectorial de onda. Sin embargo, esta ecuación en su forma vectorial es extremadamente difícil de resolver [14], [15].

---

Las soluciones completas de la ecuación de onda vectorial aplicables a problemas con valores en la frontera, se conocen en la actualidad únicamente para ciertos sistemas separables [14]. Esto fue planteado por Stratton en 1941, sin embargo, hoy en día aún está pendiente encontrar la solución de la ecuación de onda vectorial para algunos sistemas de coordenadas.

Una manera de resolver la ecuación de onda vectorial es especificar las componentes del campo vectorial para cada una de las tres coordenadas del sistema de coordenadas tridimensionales para el cual se esté resolviendo; esto reduce el problema a obtener tres campos escalares [15]. Posteriormente a partir de las soluciones escalares se construyen las soluciones vectoriales, (realizar este procedimiento no es trivial). En este sentido, se trabaja para encontrar las soluciones únicamente para el campo eléctrico  $\mathbf{E}$  o para el campo magnético  $\mathbf{B}$ , teniendo presente que están estrechamente relacionados por las ecuaciones de Maxwell y con las restricciones pertinentes como señaló Sommerfeld.

Es importante enfatizar, que las ondas planas no satisfacen la condición de radiación de Sommerfeld, ya que incluso la condición  $\mathbf{E} = 0$  no se lleva a cabo en el infinito, es decir, las ondas nunca se atenúan, Apéndice B.

Trabajando con  $\mathbf{E}$ , únicamente cuando la ecuación de onda vectorial se resuelve en coordenadas rectangulares, las tres ecuaciones independientes quedan de la siguiente manera [14]:

$$\nabla^2 E_j + k^2 E_j = 0, (j=x,y,z) \quad (2.22)$$

El operador escalar  $\nabla^2$  puede ser expresado en coordenadas curvilíneas tal como en coordenadas rectangulares utilizando los factores de escala propios del sistema coordinado. Además, todos estos campos escalares tienen la propiedad de invariancia bajo una transformación de las coordenadas.

Ahora se muestra cómo a partir de la solución escalar es posible construir la solución vectorial.

La identidad del operador Laplaciano  $\nabla^2$  actuando sobre un vector  $\nabla^2 \mathbf{E} = \nabla \nabla \cdot \mathbf{E} - \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E})$  y al sustituir en la ecuación 2.21 para  $\mathbf{E}$ , se puede escribir:

$$\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) + k^2 \mathbf{E} = 0 \quad (2.23)$$

Entonces, una forma de resolver la ecuación vectorial 2.23 es reemplazarla por un sistema simultáneo de tres ecuaciones escalares, sin embargo, la ecuación para los sistemas coordenados más complejos, resulta impráctico. En este caso se comienza por la ecuación escalar de Helmholtz, donde la función escalar  $E$ , es una solución de esta ecuación:

$$\nabla^2 E + k^2 E = 0 \quad (2.24)$$

Después se construyen tres soluciones vectoriales independientes como se muestra [14]:

$$\begin{aligned} \mathbf{L} &= \nabla E \\ \mathbf{M} &= \nabla \times \mathbf{a}E \\ \mathbf{N} &= \frac{1}{k} \nabla \times \mathbf{M} \end{aligned} \quad (2.25)$$

Donde  $\mathbf{a}$  es una constante vectorial de longitud unitaria.  $\mathbf{L}$ ,  $\mathbf{M}$  y  $\mathbf{N}$  son funciones vectoriales, y si además  $\mathbf{L}$  se sustituye dentro de la ecuación 2.23, se tiene:

$$\begin{aligned} \nabla(\nabla \cdot \mathbf{L}) - \nabla \times (\nabla \times \mathbf{L}) + k^2 \mathbf{L} &= 0 \\ \nabla(\nabla \cdot \nabla E) - \nabla \times (\nabla \times \nabla E) + k^2 \nabla E &= 0 \\ \nabla(\nabla^2 E + k^2 E) &= 0 \end{aligned} \quad (2.26)$$

Por lo tanto,  $\mathbf{L}$  satisface la ecuación de onda vectorial. Asumimos que la función vectorial  $\mathbf{M}$  tiene divergencia cero  $\nabla \cdot \mathbf{M} = 0$ , por esa razón es posible definir  $\mathbf{N} = \frac{1}{k} \nabla \times \mathbf{M}$  sustituyendo en la ecuación 2.23, asumiendo que  $k$  es una constante:

$$\begin{aligned} \nabla(\nabla \cdot \mathbf{N}) - \nabla \times (\nabla \times \mathbf{N}) + k^2 \mathbf{N} &= 0 \\ \frac{1}{k} [\nabla(\nabla \cdot \nabla \times \mathbf{M}) - \nabla \times [\nabla \times (\nabla \times \mathbf{M})] + k^2 \nabla \times \mathbf{M}] &= 0 \\ \nabla \times [-\nabla \times (\nabla \times \mathbf{M})] &= 0 \\ \nabla \times [\nabla(\nabla \cdot \mathbf{M}) - \nabla \times (\nabla \times \mathbf{M}) + k^2 \mathbf{M}] &= 0 \end{aligned} \quad (2.27)$$

Por consiguiente,  $\mathbf{N}$  satisface la ecuación 2.23, y también  $\nabla \cdot \mathbf{N} = 0$ . Ahora para la función  $\mathbf{M}$  reemplazando en la ecuación 2.23, se tiene:

$$\begin{aligned}
 \nabla(\nabla \cdot \mathbf{M}) - \nabla \times (\nabla \times \mathbf{M}) + k^2 \mathbf{M} &= 0 \\
 \nabla^2 \mathbf{M} + k^2 \mathbf{M} &= 0 \\
 \nabla^2(\nabla \times \mathbf{a}E) + k^2(\nabla \times \mathbf{a}E) &= 0 \\
 \nabla^2 [\nabla E \times \mathbf{a} + E(\nabla \times \mathbf{a})] + k^2 [\nabla E \times \mathbf{a} + E(\nabla \times \mathbf{a})] &= 0 \quad (2.28) \\
 \nabla^2(\nabla E \times \mathbf{a}) + k^2(\nabla E \times \mathbf{a}) &= 0 \\
 (\nabla^2(\nabla E) + k^2 \nabla E) \nabla \mathbf{a} &= 0 \\
 [\nabla(\nabla^2 E + k^2 E)] \times \mathbf{a} &= 0
 \end{aligned}$$

Por lo tanto,  $\mathbf{M}$  también satisface la ecuación 2.23.

De esta manera se demuestra que  $\mathbf{L}$ ,  $\mathbf{M}$  y  $\mathbf{N}$  satisfacen la ecuación vectorial de Helmholtz. Si se hubiera propuesto la función vectorial  $\mathbf{N}$  con divergencia cero también se encontraría que  $\mathbf{M}$  tendría divergencia cero. Debido a estos argumentos de simetría se escribe  $\mathbf{M}$  como sigue:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{k} \nabla \times \mathbf{N} \quad (2.29)$$

Por otro lado,  $\mathbf{L} = \nabla E$  y  $\mathbf{M} = \nabla \times \mathbf{a}E$ , de esta forma  $\mathbf{M} = \mathbf{L} \times \mathbf{a}$ , por lo tanto, se deduce que el vector  $\mathbf{M}$  es perpendicular al vector  $\mathbf{L}$ , o:

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{M} = 0 \quad (2.30)$$

Las funciones vectoriales  $\mathbf{L}$ ,  $\mathbf{M}$  y  $\mathbf{N}$  tienen ciertas propiedades notables que surgen directamente de sus definiciones. Estas son:

---

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{L} &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{L} &= \nabla^2 E = -k^2 E\end{aligned}\tag{2.31}$$

Las soluciones particulares de la ecuación 2.24, son continuas, y de valor único para un dominio dado, forman un conjunto discreto de soluciones particulares  $E_n$ . Existen tres soluciones vectoriales  $\mathbf{L}_n$ ,  $\mathbf{M}_n$  y  $\mathbf{N}_n$  de la ecuación 2.23, que son no-coplanares entre sí, las cuales están asociadas con cada función característica  $E_n$ . Presumiblemente la ecuación de onda puede ser representada como una combinación de las funciones vectoriales características; ya que  $\mathbf{L}_n$ ,  $\mathbf{M}_n$  y  $\mathbf{N}_n$  poseen propiedades ortogonales. Cuando la función dada es puramente solenoidal, es decir con divergencia igual a cero, la expansión se hace únicamente en términos de  $\mathbf{M}_n$  y  $\mathbf{N}_n$ . Sin embargo, si la divergencia de la función no se anula, los términos de  $\mathbf{L}_n$  deben ser incluidos.

Entonces el campo vectorial se puede representar por una expansión en términos de estas funciones vectoriales características y debido a la independencia lineal de las funciones podemos elegir los coeficientes para que se satisfaga la ecuación [15], [14]:

$$\mathbf{E} = \sum_n (a_n \mathbf{L}_n + b_n \mathbf{M}_n + c_n \mathbf{N}_n)\tag{2.32}$$

Los coeficientes  $a_n$ ,  $b_n$  y  $c_n$  son números complejos.

De este modo se encuentra que teniendo la solución escalar de la ecuación de Helmholtz es posible construir su solución vectorial.

Para profundizar en este tema, se ha incluido a detalle una descripción de las coordenadas rotacionales en el Apéndice A.



## Capítulo 3

# Propiedades ópticas de nanocúmulos metálicos embebidos en sílice

### 3.1. Plasmones de superficie localizados

Los *plasmones superficiales* (**SP**, surface plasmon) son oscilaciones de carga colectiva, los cuales ocurren en la interfase entre un conductor y un dieléctrico. Estos pueden tener forma de ondas electromagnéticas las cuales se propagan a lo largo de la frontera entre el conductor y el dieléctrico y son conocidas como *plasmones superficiales polaritones* (**SPPs**, surface plasmon polaritons).

Por otro lado, también existen las oscilaciones localizadas de los electrones sobre nanopartículas metálicas rodeadas por un dieléctrico llamadas *plasmones superficiales localizados* (**LSP**, localized surface plasmon).

Estos plasmones de superficie localizados son excitaciones de los electrones de conducción de las estructuras nanometálicas que no se propagan y que se encuentran acopladas con el campo electromagnético.

De manera natural, surge el problema de dispersión para una nanopartícula conductora en un campo electromagnético oscilante.

Debido a que el gas de electrones está restringido a un cierto volumen relacionado con el que ocupa la nanopartícula, el desplazamiento total de los electrones con respecto a los iones positivos de la red da lugar a una fuerza restauradora que a su vez genera resonancias específicas de oscilación dependiendo de la geometría, del tamaño y del tipo de metal de la nanopartícula, así como también del medio circundante, [51]. Esta resonancia conduce a la amplificación del campo tanto adentro de la nanopartícula, como en la zona de campo cer-

cano fuera de la nanopartícula. Esta resonancia se llama *resonancia de plasmón localizada* (**LSPR**, localized surface plasmon resonance).

El objetivo principal de la plasmónica consiste en estudiar el comportamiento y las propiedades de los plasmones superficiales a partir de los procesos de interacción de la radiación electromagnética con los electrones de conducción en interfases o nanoestructuras metálicas contiguas con algún dieléctrico.

En el presente trabajo se explora la física de plasmones superficiales localizados considerando la interacción de nanopartículas metálicas de oro con una onda electromagnética para dar lugar a la condición de resonancia.

### 3.1.1. Extinción, absorción y dispersión

La intensidad de luz que se propaga a través de un medio que contiene partículas pequeñas se atenúa debido a una combinación de dos fenómenos: *dispersión* y *absorción*. Un ejemplo de atenuación de luz dominada por dispersión es un haz de luz que pasa a través de una espesa niebla. Por el contrario, cuando la luz pasa a través de un vaso lleno de agua, la intensidad de luz se atenúa debido a la absorción.

La ecuación que describe este fenómeno está dada por:

$$I(z) = I_0 e^{-n_0 \sigma_{ext} z} \quad (3.1)$$

En donde  $I$  es conocida como intensidad ó *irradiancia*,  $I_0$  es la intensidad del haz de luz entrante,  $I(z)$  es la intensidad del haz saliente, después de haber atravesado una distancia  $z$ ,  $n_0$  es el número de partículas por unidad de volumen y  $\sigma_{ext}$  es la *sección eficaz de extinción* de una sola partícula. El cálculo de la extinción del rayo de luz está dado por:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{sca} \quad (3.2)$$

Donde  $\sigma_{abs}$  y  $\sigma_{sca}$  son las *secciones eficaces de absorción y dispersión* de una sola partícula, respectivamente.

---

### 3.1.2. Densidad Óptica

En los experimentos de absorción óptica, un haz de luz monocromática de intensidad  $I_0$  incide sobre una muestra de espesor  $z$ . Tras la interacción entre el haz y la muestra, parte de la radiación incidente la habrá absorbido la misma muestra, por lo que, en general, la intensidad del haz emergente  $I(z)$  será distinta a la del haz incidente  $I_0$ .

La *Ley de Beer Lambert* permite calcular de forma indirecta la sección eficaz de extinción,  $\sigma_{ext}$ , por medio del cálculo de la *transmitancia* y la *absorbancia*. La figura 3.1, muestra el decremento de la intensidad de luz  $I(z)$ , después de atravesar un material.

A la cantidad de luz que es transmitida a través de un material traslúcido se le llama *transmitancia*:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.3)$$

El porcentaje de la transmitancia es:

$$\%T = 100 \times \frac{I}{I_0} \quad (3.4)$$

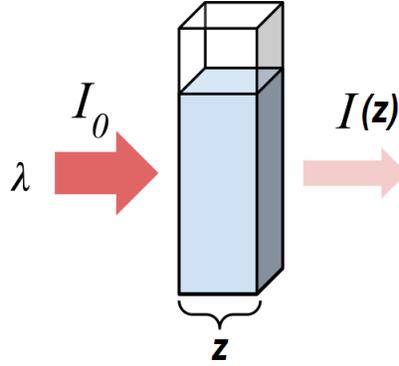
A partir de la transmitancia se puede conocer la cantidad de luz que absorbió la muestra: en la literatura, también se refieren a la *absorbancia* como *densidad óptica* (**OD**, Optical Density).

$$A = DO = \log \frac{1}{T} \quad (3.5)$$

Por lo que la ecuación 3.1 se reescribe como:

$$I(z) = I_0 e^{-az} \quad (3.6)$$

---



**Figura 3.1:** *Densidad Óptica*

Donde  $a$  recibe el nombre de coeficiente de extinción. Dicho coeficiente depende de los procesos de interacción entre el haz y la muestra, es decir, tanto de la longitud de onda de la radiación como de la estructura electrónica de la muestra. Por tanto, analizando el coeficiente de extinción en función de la energía del haz incidente se puede obtener información relevante sobre la estructura electrónica de la muestra.

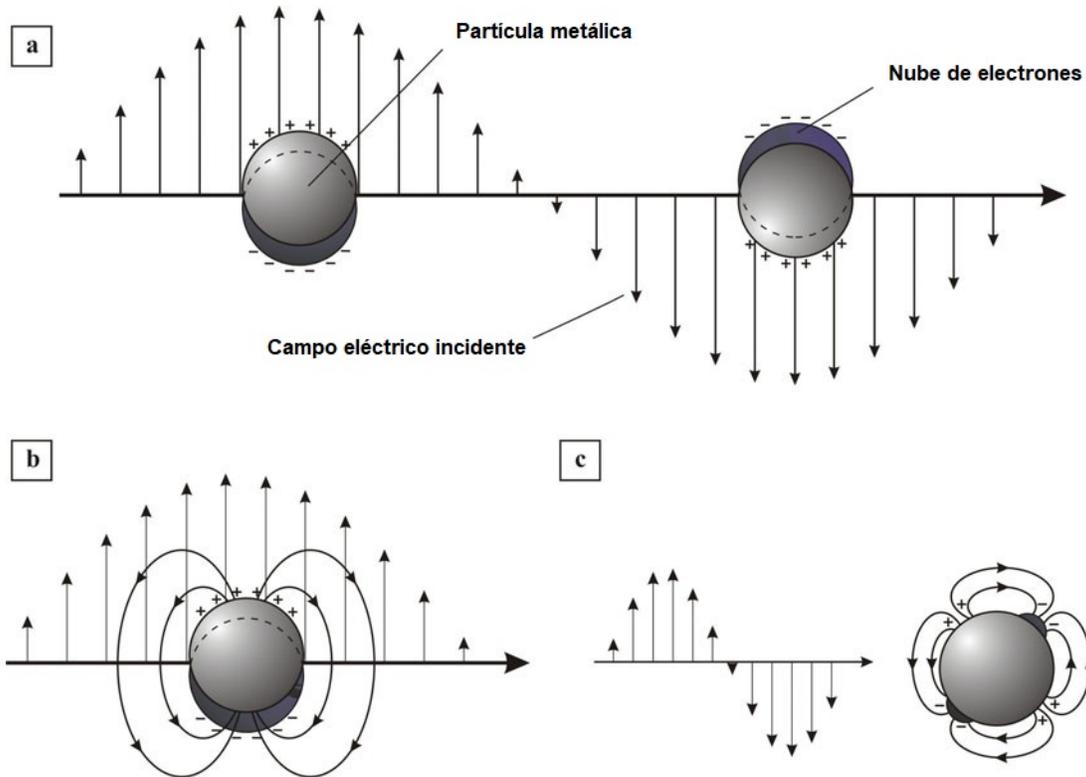
Cuando la luz pasa a través de un material dieléctrico transparente el cual contiene cúmulos metálicos en su interior, ésta puede ser absorbida o dispersada por el medio. El coeficiente  $a$  puede asociarse con la sección eficaz de extinción  $\sigma_{ext}$  y ésta, a su vez, con las secciones de absorción  $\sigma_{abs}$  y de dispersión  $\sigma_{sca}$ :

$$a = C\sigma_{ext} = C(\sigma_{abs} + \sigma_{sca}) \quad (3.7)$$

Donde  $C$  es una constante que depende de la densidad de cúmulos en la muestra.

En este trabajo se considera el caso especial de NPs metálicas de oro; como consecuencia de sus reducidas dimensiones, están dominadas por una oscilación colectiva coherente de sus electrones que se encuentran en la banda de conducción. A esta oscilación colectiva se le conoce como *plasmones superficiales polaritones*. Como se mencionó anteriormente, el término **plasmón** es usado para referirse a las oscilaciones de plasma en metales. El término **polaritón** se refiere a una oscilación del plasma cuya excitación se debe a ondas electromagnéticas y el término **superficie** se utiliza porque una polarización superficial es el origen de la oscilación del plasma.

Es importante distinguir entre las diferentes configuraciones de interfaces: dieléctrico-metal, dieléctrico-NPs-metálicas que se pueden generar para abordar el problema, establecer



**Figura 3.2:** Representación de la interacción de un metal pequeño ó nanopartícula con un haz de luz b) radiación dipolar c) cuadrupolo: radiación de partículas más grandes.

las condiciones de contorno adecuadas y proponer un modelo que lo describa adecuadamente.

Una representación de la interacción entre un campo electromagnético entrante y una partícula metálica se muestra en la figura 3.2a. La luz incidente es capaz de propagarse a través de la partícula. El campo eléctrico dentro de la partícula impulsa los electrones de la banda de conducción colectivamente con respecto a los iones positivos fijos que forman una malla. Como resultado, aparece una diferencia de carga neta sobre la superficie en un lado de la partícula. Su atracción con los iones reticulares en el lado opuesto conduce a una fuerza restauradora. Por lo tanto, se genera una oscilación de plasma como consecuencia de esta diferencia de densidad de carga.

Si la frecuencia de la luz incidente está en resonancia con la oscilación del plasma, se genera una amplitud considerable, limitada solo por el amortiguamiento respectivo del sistema.

La frecuencia de resonancia está determinada principalmente por la magnitud de la fuerza de restauración. Esta fuerza depende de la separación de las cargas superficiales, es decir, las dimensiones de la partícula, y la polarizabilidad del medio entre las cargas y alrededor de las cargas. En otras palabras, depende de la **polarizabilidad del medio y de los electrones de la partícula de metal**. En el caso más simple, la superficie cargada que se alterna, forma un dipolo oscilante, que irradia ondas electromagnéticas. Este modelo simple para plasmones de partículas se asemeja al fenómeno que ocurre en una antena óptica, figura 3.2b.

La interacción de la luz con una partícula pequeña se puede describir mediante la electrodinámica clásica. Sin embargo, esta descripción se basa en el conocimiento de los parámetros de los materiales, particularmente a través de la *función dieléctrica compleja* también conocida en la literatura como *constante dieléctrica compleja*  $\epsilon$ , ver Apéndice C.

## 3.2. Teoría de Mie

La solución general del problema de interacción de una sola esfera homogénea de radio  $R$ , con un campo electromagnético incidente fue desarrollado por primera vez por G. Mie en 1908 [19]. Mie presentó una solución a las ecuaciones de Maxwell que describen los espectros de extinción de partículas esféricas de tamaños arbitrarios incrustadas en un medio homogéneo.

Una de las razones por las cuales la teoría de Mie ha seguido siendo importante durante tanto tiempo se debe a que es la única solución simple y exacta de las ecuaciones de Maxwell para partículas esféricas. Por otro lado, la descripción de Mie introduce la función dieléctrica  $\epsilon(\omega, R)$  y la frecuencia angular  $\omega$  para tratar el problema de la composición del material, además incorporó los efectos de tamaño.

La simetría esférica sugiere el uso de una extensión multipolar de los campos, dando a los cálculos de Mie una serie de oscilaciones multipolares (dipolo, cuadrupolo, etc.) para la absorción y la sección eficaz de dispersión de las partículas en función del radio de la partícula.

El espectro de extinción se compone de la suma de modos de absorción y dispersión, cada uno de los cuales tiene una contribución que depende del tamaño de la partícula. Los modos de orden superior se vuelven más dominantes al aumentar el tamaño de la partícula. Físicamente, esto se puede explicar por el hecho de que, para partículas más grandes, la luz no puede polarizar las nanopartículas homogéneamente y los efectos de retardo producen la excitación de los modos de orden superior [20], [21]. Este efecto está representado en la figura 3.2c.

---

Aunque la teoría de Mie describe con precisión los espectros de extinción óptica de nanopartículas metálicas esféricas, no explica el proceso físico, es decir, la oscilación colectiva de los electrones de la banda de conducción. El término de **plasmón** para las resonancias de Mie fue propuesto primero por Schopper en 1931, [20], [22].

### 3.3. Modelos microscópicos

Un marco semiclásico para describir las propiedades ópticas de los metales es el Modelo de Drude-Lorentz-Sommerfeld [20], [21], [23]. Sommerfeld (Apéndice B) agregó correcciones a los modelos clásicos de Lorentz y de Drude debido al principio de exclusión de Pauli (distribución de velocidad de Fermi-Dirac). Más tarde, fue modificado para incluir la influencia de la estructura de bandas en sólidos, es decir, se tomó en cuenta el acoplamiento de los electrones libres al núcleo iónico, descrito por una masa efectiva. A pesar de sus aproximaciones, este modelo describe muchas propiedades de los metales con éxito. Los resultados obtenidos son formalmente idénticos a los tratamientos mecánico-cuánticos, aunque las cantidades se interpretan de manera diferente.

El principal desacuerdo de la descripción clásica es que no explica la respuesta óptica en las frecuencias del ultravioleta, debido a las transiciones entre bandas. Una imagen más realista de la interacción de la luz con los átomos que la teoría clásica de Lorentz fue descrita fenomenológicamente por Einstein [24] por tres procesos radiativos básicos: absorción, emisión espontánea y emisión estimulada, ya que la mecánica cuántica es necesaria para una comprensión completa. Sin embargo, este tema se encuentra fuera del alcance de este trabajo.

Dentro del modelo de Lorentz, los electrones en un material aislante se tratan como simples osciladores armónicos amortiguados, es decir, resortes, sujetos a la fuerza motriz de la aplicación de un campo electromagnético. El detalle de este modelo se describe a continuación.

#### 3.3.1. Modelo del oscilador dipolar (modelo de Lorentz)

Se observan las fuerzas que una carga eléctrica experimenta cuando un campo eléctrico está presente, figura 3.3 y 3.4:

1. El campo eléctrico ejerce una fuerza sobre el electrón:

$$\mathbf{F}_e = e\mathbf{E} \tag{3.8}$$

---



Figura 3.3: Modelo de Lorentz. Sin campo eléctrico aplicado.

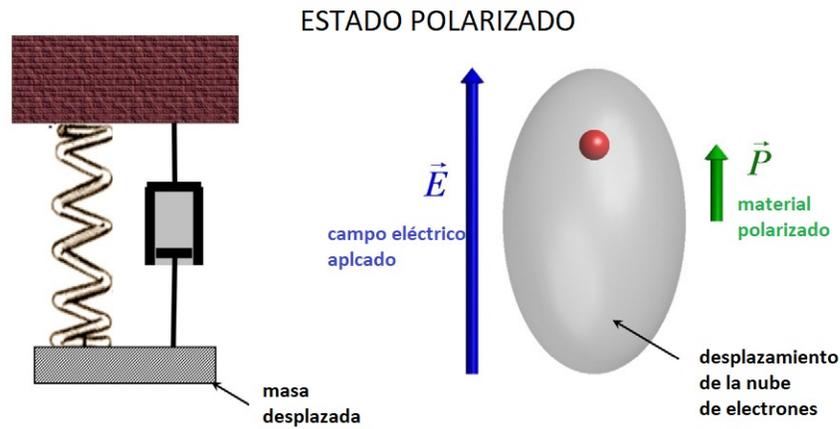


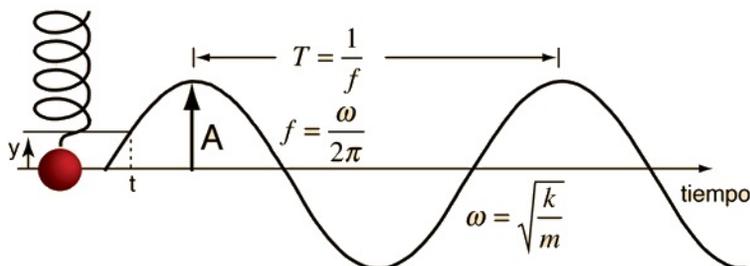
Figura 3.4: Modelo de Lorentz. Aplicando un campo eléctrico.

2. Sin embargo, el electrón es atraído por el núcleo debido a que el electrón se encuentra **ligado**. Esto da lugar a una fuerza de restauración proporcional al desplazamiento,  $\mathbf{x}$ :

$$\mathbf{F}_r = -k\mathbf{x} \quad (3.9)$$

3. El electrón experimenta una fuerza de fricción proporcional a su velocidad,  $\mathbf{v} = d\mathbf{x}/dt$ :

$$\mathbf{F}_r = m\gamma\mathbf{v} = m\gamma d\mathbf{x}/dt \quad (3.10)$$



**Figura 3.5:** *Movimiento armónico simple.*

A esto se le conoce como amortiguación.

De acuerdo a la Ley de Newton, la suma de todas las fuerzas es:  $\Sigma \mathbf{F} = m\mathbf{a} = m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2}$

Se puede notar que en la ausencia de un campo eléctrico y considerando que la fricción es despreciable, la única fuerza que actúa es la fuerza restauradora. Es decir:

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = -k\mathbf{x} \quad (3.11)$$

La ecuación anterior es conocida como "movimiento armónico simple" o "movimiento libre no amortiguado", figura 3.5.

En donde la frecuencia natural es:  $\omega_0^2 = k/m$ . En ausencia de una fuerza motriz, los electrones que se encuentran ligados al núcleo oscilan con una **frecuencia natural**  $\omega_0$ .

Si regresamos a la presencia de luz, podemos escribir la ley de Newton para el caso cuando la luz incide en un átomo.

El campo eléctrico oscilante, ejerce una fuerza sobre el electrón que lo hace oscilar. Añadiendo la fuerza de restauración y fricción, se obtiene la ecuación de movimiento del electrón.

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = -e\mathbf{E} - k\mathbf{x} - m\gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt} \quad (3.12)$$

Recordemos que el campo eléctrico  $\mathbf{E}$  de la luz lo podemos escribir como:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(kx - \omega t) \quad (3.13)$$

o

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{j(kx - \omega t)} \quad (3.14)$$

La expresión exponencial nos permite un fácil manejo de las ecuaciones. A esta representación, en la rama de circuitos eléctricos y electrónicos se le conoce como **fasores**.

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{j(kx - \omega t)} = \mathbf{E}_0 e^{jkx} e^{-j\omega t} \quad (3.15)$$

Esto nos permite escribir la ecuación de movimiento como:

$$\frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} + \gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt} + \omega_0^2 \mathbf{x} = -\frac{\bar{e}}{m} \mathbf{E}_0 e^{-j\omega t} \quad (3.16)$$

La ecuación 3.16 es una ecuación diferencial que se debe resolver. La forma más fácil es realizando la siguiente suposición: si el campo eléctrico  $\mathbf{E}$  de la luz, oscila a una frecuencia angular de  $\omega$ , se puede intuir que los electrones en el material oscilen a la misma frecuencia angular. De esta manera la posición de los electrones como función del tiempo estará dada de la siguiente forma:

$$\mathbf{x} = \mathbf{A} e^{-j\omega t} \quad (3.17)$$

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = -j\omega \mathbf{A} e^{-j\omega t} \quad (3.18)$$

$$\frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = \omega^2 \mathbf{A} e^{-j\omega t} \quad (3.19)$$


---

Sustituyendo 3.17, 3.18 y 3.19 en la ecuación de movimiento 3.16, nos queda que:

$$-\omega^2 \mathbf{A} e^{-j\omega t} - j\gamma\omega \mathbf{A} e^{-j\omega t} + \omega_0^2 \mathbf{A} e^{-j\omega t} = -\frac{\bar{e}}{m} \mathbf{E}_0 e^{-j\omega t} \quad (3.20)$$

Despejando  $\mathbf{A}$ :

$$\mathbf{A} = \frac{-\bar{e}\mathbf{E}_0/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - j\gamma\omega} \quad (3.21)$$

Al sustituir  $\mathbf{A}$  en la ecuación 3.17:

$$\mathbf{x} = \frac{-\bar{e}\mathbf{E}_0/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - j\gamma\omega} e^{-j\omega t} \quad (3.22)$$

Este movimiento oscilatorio de un electrón significa que tenemos un dipolo oscilante, con un momento dipolar  $\mathbf{p}$ :

$$\mathbf{p} = -\bar{e}\mathbf{x} \quad (3.23)$$

De esta forma, tenemos una polarización eléctrica oscilante  $\mathbf{P}$ :

$$\mathbf{P} = -N\bar{e}\mathbf{x} \quad (3.24)$$

Para la mayoría de los materiales  $\mathbf{P} \propto \mathbf{E}$ , la cual puede ser descrito como:

$$\mathbf{P} = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0 \mathbf{E} \quad (3.25)$$


---

Así

$$\mathbf{P} = -N\bar{\epsilon}\mathbf{x} = \frac{Ne^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - j\gamma\omega} \mathbf{E}_1 e^{-j\omega t} \quad (3.26)$$

Al comparar estas dos ecuaciones podemos escribir:

$$\epsilon_r - 1 = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 - j\gamma\omega)} \quad (3.27)$$

La ecuación anterior depende de la frecuencia y es un número complejo. Esto significa que la permitividad tiene una parte **real** y una parte **imaginaria**.

$$\epsilon_r = \epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega) \quad (3.28)$$

Se puede resolver fácilmente:

Real

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (j\gamma\omega)^2]} \quad (3.29)$$

Imaginaria

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{\gamma\omega}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (j\gamma\omega)^2]} \quad (3.30)$$

La función dieléctrica resultante de un aislante, de acuerdo al modelo de Lorentz, también se encuentra en la literatura como:

$$\epsilon_{Lorentz} = 1 + \frac{\omega_p^2}{(\Omega^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \quad (3.31)$$

Donde  $\Omega$  es la frecuencia de resonancia del oscilador,  $\gamma$  es una constante de amortiguación, que representa la pérdida de energía del electrón oscilante ligado, debido a la emisión de radiación electromagnética. La frecuencia resonante  $\Omega$  corresponde, dentro de la descripción de Einstein, al fenómeno de una frecuencia de transición atómica entre dos niveles atómicos de energía. La amortiguación clásica es análoga al proceso cuántico de emisión espontánea. La *frecuencia de plasma*  $\omega_p$  está determinada por la densidad de electrones de conducción  $n_{\bar{e}}$  y su masa efectiva  $m^*$  como:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_{\bar{e}}\bar{e}^2}{m^*\epsilon_0}} \quad (3.32)$$

Siendo  $\bar{e}$  la carga del electrón. Por lo tanto, en términos de  $\omega_p$  y  $\Omega$ , las partes real e imaginaria de la función dieléctrica compleja se pueden reescribir de la siguiente forma:

Real

$$\epsilon_1 = 1 + \omega_p^2 \cdot \frac{(\Omega^2 - \omega^2)}{(\Omega^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (3.33)$$

Imaginaria

$$\epsilon_2 = \omega_p^2 \cdot \frac{\gamma\omega}{(\Omega^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (3.34)$$

Así se demuestra que al ser un número complejo la permitividad  $\epsilon_r$ , implica que el índice de refracción  $n$  también lo es:

$$n \approx \sqrt{\epsilon_r} \quad (3.35)$$

Es decir:

$$n = n_1 + jn_2 \quad (3.36)$$

Entonces:

$$(n_1 + jn_2)^2 = \epsilon_1 + j\epsilon_2 \quad (3.37)$$

Lo que significa que:

$$\epsilon_1 = n_1^2 - n_2^2 \quad (3.38)$$

$$\epsilon_2 = 2n_1n_2 \quad (3.39)$$

Para describir las propiedades ópticas de los sólidos, es común usar el índice de refracción complejo  $\hat{n}$ , (recordar que solamente se consideran materiales no magnéticos), a partir de:

$$\hat{n}^2 = (n + jk)^2 = \epsilon = \epsilon_1 + j\epsilon_2 \quad (3.40)$$

Donde  $n$  es el índice de refracción (real) y  $k$  es el coeficiente de extinción. En adición, la *reflectividad*  $\mathcal{R}$  de sólidos en incidencia normal está dada por:

$$\mathcal{R} = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (3.41)$$

### 3.3.2. Aproximación cuasi-estática

Para nanopartículas que son mucho más pequeñas que la longitud de onda de la luz incidente, solo la oscilación dipolar contribuye significativamente a la sección eficaz de extinción  $\sigma_{ext}$ . La sección eficaz de extinción se puede calcular en este caso bajo la llamada aproximación cuasiestática, presentada por primera vez por Rayleigh, quien estudió la dispersión de la luz de pequeñas partículas [25]. Dentro de esta aproximación, el campo eléctrico dentro

---

de la partícula es uniforme e induce una oscilación dipolar. Esto es más un problema de electrostática que electrodinámica. El campo eléctrico  $\mathbf{E}(t)$  de una onda de luz que incide en una nanopartícula, con dimensiones mucho más pequeñas que la longitud de onda e incrustado en un medio con *constante dieléctrica*  $\epsilon_m$  induce un momento dipolar:

$$\mathbf{p}(t) = \epsilon_0 \epsilon_m \alpha \mathbf{E}(t) \quad (3.42)$$

La constante dieléctrica es una constante para una fuerza dada del campo eléctrico  $\mathbf{E}$ , pero es una función de su frecuencia  $\omega$ .

En la ecuación 3.42,  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica del vacío y  $\alpha$  es la *polarizabilidad* de la partícula. Esta polarizabilidad se obtiene a partir de las constantes dieléctricas dependientes de la frecuencia de la partícula y del medio donde se encuentra incrustada, así como de las dimensiones de la partícula. Para una esfera de volumen  $V$ , la polarizabilidad está dada por la expresión de Clausius-Mossotti:

$$\alpha = 3V \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (3.43)$$

Donde  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  es la función dieléctrica compleja de la esfera. Las secciones eficaces de dispersión y de absorción son:

$$\sigma_{sca}(\omega) = \frac{8\pi^2\omega^4}{3c^4} |\alpha(\omega)|^2 \quad (3.44)$$

$$\sigma_{abs}(\omega) = \frac{2\pi\omega}{c} \text{Im}\{\alpha(\omega)\} \text{ y} \quad (3.45)$$

$$\sigma_{ext}(\omega) = \sigma_{abs} + \sigma_{sca} \quad (3.46)$$

Donde  $c$  es la velocidad de la luz y  $\omega$  es la frecuencia angular. Como se puede ver arriba, la absorción de la luz es proporcional a la polarizabilidad, en otras palabras, al volumen de las partículas, mientras que la dispersión va como el cuadrado del volumen. Por lo tanto, la dispersión domina la extinción de la luz para partículas grandes, mientras que la absorción domina la extinción para partículas pequeñas.

---

En este caso, la absorción domina la extinción, por lo que la dispersión puede ser descartada [20], [21]. Por lo tanto, se puede suponer a partir de ahora que:

$$\sigma_{ext}(\omega) \simeq \sigma_{abs} \quad (3.47)$$

De la ecuación 3.43 la polarizabilidad, y por lo tanto la absorción, muestran un comportamiento de resonancia si los denominadores desaparecen. Dado que  $\epsilon_m$  se toma como una constante real a frecuencias ópticas, es posible encontrar una resonancia [20] bajo la condición:

$$[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + [\epsilon_2(\omega)]^2 = \text{Mínimo} \quad (3.48)$$

Esto significa que es necesaria una parte negativa de  $\epsilon_1$ . Para el caso de un  $\epsilon_2$  pequeño, es decir  $\epsilon_2 \ll 1$ , significa una dependencia débil de la frecuencia. Por lo que la condición de resonancia tiene la siguiente relación:

$$\epsilon_1 = -2\epsilon_m \quad (3.49)$$

Si  $\Omega$  se define como la frecuencia de resonancia que cumple esta condición, en el caso de una esfera incrustada en un medio arbitrario, es decir,  $\epsilon_m = 1$ , la sección eficaz de absorción se puede expresar como [26]:

$$\sigma_{abs}(\omega, \Omega) = \frac{V\omega}{c} \frac{[\epsilon_1(\Omega) - 1]^2 \epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1(\omega) - \epsilon_1(\Omega)]^2 + [\epsilon_2(\omega)]^2} \quad (3.50)$$

### 3.3.3. Constante dieléctrica

La teoría electrodinámica se ha utilizado hasta aquí para describir las propiedades ópticas lineales de partículas pequeñas. Pero los parámetros del material todavía son necesarios, particularmente la función dieléctrica compleja  $\epsilon(\omega)$  de las nanopartículas metálicas. La parte real e imaginaria de la función dieléctrica describen la polarización de la materia y la

---

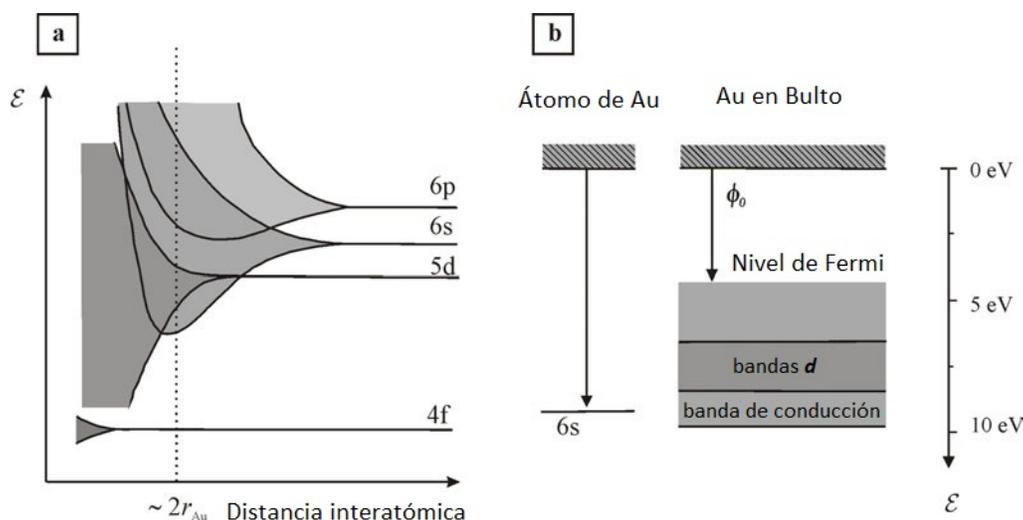
energía disipada bajo la interacción con un campo electromagnético, respectivamente. La interacción de la luz con la materia condujo al desarrollo de la física cuántica a principios del siglo XX. Sin los nuevos conceptos introducidos, por ejemplo, por Planck [27] y Einstein [28],[29], esta interacción no podría ser completamente entendida. Está fuera del alcance de este trabajo dar una descripción detallada de mecánica cuántica con respecto a esta interacción. Sin embargo, una descripción cualitativa desde el punto de vista cuántico y clásico será considerado en esta sección para describir la función dieléctrica de las nanopartículas metálicas.

Para comprender la interacción de la luz con la materia, debe tenerse en cuenta la estructura de la muestra. Como ejemplo de un metal noble, y debido a que los experimentos que se realizaron en este trabajo son con NPs de oro, a continuación se describen algunas características. Un átomo de oro tiene la siguiente configuración electrónica:  $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$ . Las propiedades físicas del oro están determinadas por los electrones externos. La estructura de energía de banda de múltiples átomos (**bulk**) se debe a su configuración electrónica, que se representa esquemáticamente en la figura 3.6. En una buena aproximación, las bandas correspondientes a los estados  $f$  también se pueden considerar inertes, como los electrones internos. Sin embargo, los electrones  $d$  conducen a un conjunto de cinco bandas complicadas, es decir, cada banda corresponde a los valores posibles del momento angular y éstas yacen solo alrededor de dos electronvolts por debajo de la energía de Fermi y por encima de la parte inferior de la banda  $s - p$  de conducción. Dicha estructura de banda tiene consecuencias importantes para las propiedades ópticas del oro.

Es importante tener en cuenta el siguiente hecho: el trabajo trata con partículas que se encuentran entre los límites indicados como: átomo y bulto. En la figura 3.6b, se puede ver una vez más que las NPs representan un estado de la materia en el estado de transición entre sólidos en *bulto* (bulk) y átomos individuales. La pregunta es, si es posible tratar las partículas como materia en bulto y usar las constantes ópticas de los sólidos, lo que simplificaría el problema. En otras palabras, la pregunta es a qué tamaño las NPs de metal presentan un comportamiento en bulto. Este problema también se puede formular como "cuántos átomos debe contener un clúster para presentar propiedades metálicas y para ser descrito adecuadamente por la física del estado sólido".

La energía de Fermi del oro es de aproximadamente  $5 eV$ , la cual indica el ancho de la banda de conducción. Por lo tanto, la transición tiene lugar cuando  $N$  es mayor que  $N \sim 5eV/0.026eV \approx 200$  átomos, que corresponde a un grupo esférico con un radio de aproximadamente  $R \sim \sqrt[3]{N}r_{Au} \approx 1nm$ , siendo el radio atómico del oro a temperatura ambiente  $r_{Au} \sim 0.16nm$ . De hecho, las partículas con un radio de aproximadamente 2 nm exhiben bandas electrónicas bien establecidas [31].

Por lo tanto, en las siguientes secciones, las funciones ópticas más importantes de los



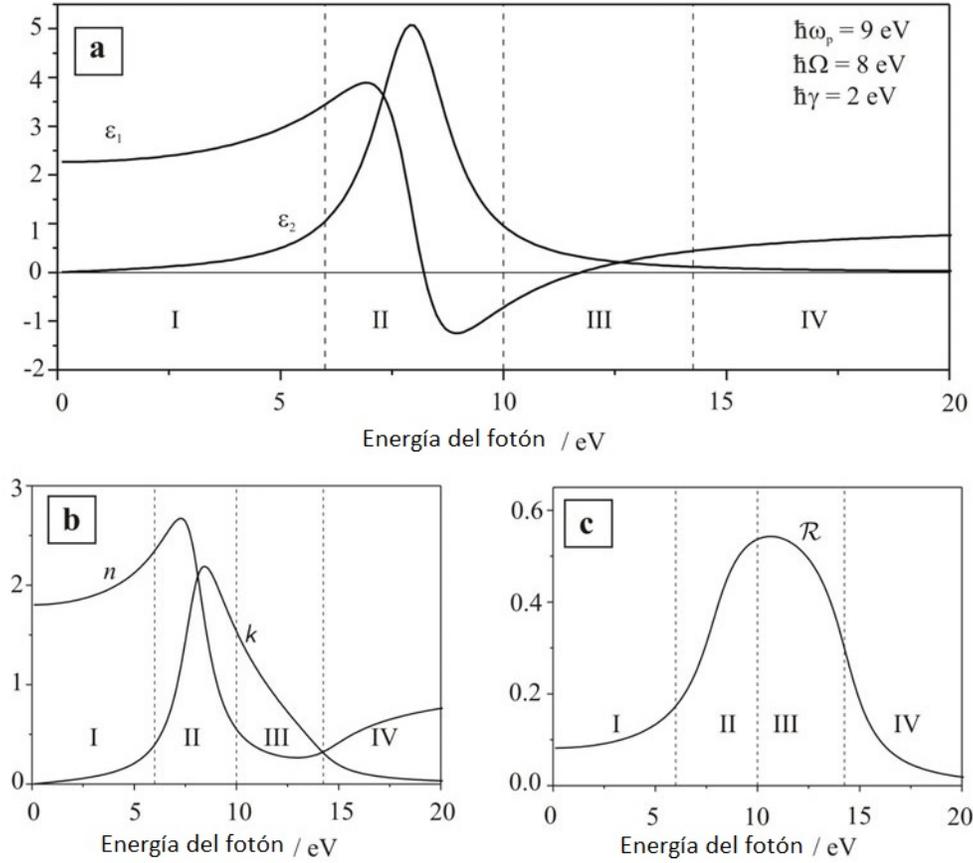
**Figura 3.6:** a) Representación de la formación de bandas de energía del oro en bulto y de su configuración electrónica. b) Diagrama energético de los electrones externos de un átomo de oro y de oro en bulto, [30].

metales de bulto se discuten primero, y luego se aplican a las NPs metálicas, tomando siempre en cuenta las partículas con un tamaño mayor a 1 nm. Más tarde se discutirán los efectos de tamaño de estas funciones ópticas.

### 3.3.4. Constantes ópticas

Las dependencias espectrales de las constantes ópticas para este modelo están representadas en la figura 3.7.

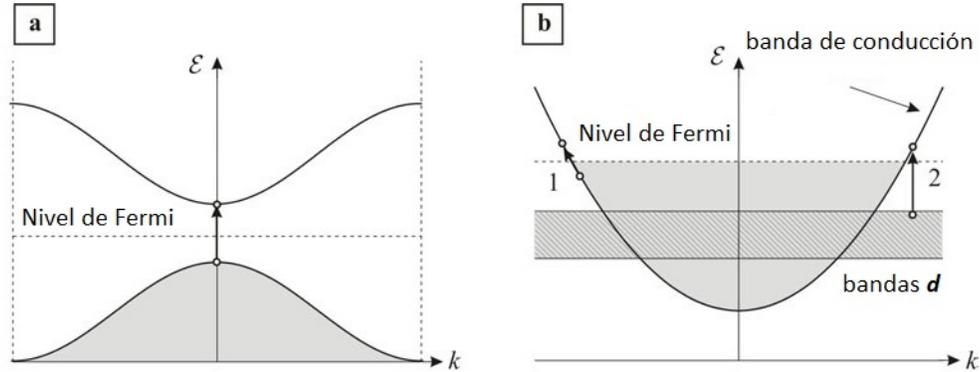
**La región I** corresponde a frecuencias mucho más pequeñas que la frecuencia de resonancia, siendo más precisos, la resonancia a la cual la polarizabilidad electrónica contribuye a la constante dieléctrica. Incluye la región visible de los espectros desde aproximadamente 2 eV hasta 3 eV. Para estas energías de fotones, el material no absorbe, es decir, la parte imaginaria de la constante dieléctrica, así como el índice de refracción son insignificantes, y entonces  $\hat{n}^2 = \epsilon_1$ . Esta parte del gráfico se caracteriza por una transparencia alta, es decir una absorción insignificante y una reflectividad pequeña [32]. Aislantes como el vidrio de cuarzo tienen un índice de refracción en promedio constante de aproximadamente 1.5 en esta región [20]. Estos materiales son transparentes a la luz visible. Debe mencionarse que el modelo no incluye correcciones del campo local, no es cuantitativamente aplicable a materiales altamente iónicos. Por otra parte, la dependencia espectral de las constantes ópticas representadas en la figura 3.7, en donde se observa que no existen otras posibles



**Figura 3.7:** a) Dependencias espectrales de las constantes ópticas de un aislante descrito por el modelo de Lorentz: a) Parte real  $\epsilon_1$  e imaginaria  $\epsilon_2$ , de la función dieléctrica compleja  $\epsilon$ ; b) parte real  $n$ , y parte imaginaria  $k$ , del índice de refracción complejo  $\hat{n}$ ; y c) reflectividad  $\mathcal{R}$  en incidencia normal.

contribuciones a la función dieléctrica compleja que la polarizabilidad eléctrica. La discusión de otras posibles contribuciones debido, por ejemplo, a los movimientos iónicos pueden ser ignorados, ya que no ocurren en las frecuencias ópticas, pero sí a frecuencias más bajas, debido a la gran masa de iones en comparación con los electrones.

**La Región II** se caracteriza por una fuerte absorción, que también se asocia con una región de alta reflectividad. Esta alta reflectividad solo permite una pequeña fracción de luz que pasa a través de la superficie límite del material. Esta luz se atenúa rápidamente. De hecho, todos los materiales (sólidos y líquidos) presentan absorción fuerte de luz a frecuencias ultravioletas. Para explicar este comportamiento, es necesario considerar la estructura de bulto de la banda. Tal estructura se representa esquemáticamente para un aislante en la



**Figura 3.8:** a) Representación de la banda del diagrama para un aislante b) un metal noble. En donde  $k$  es el vector de onda del electrón.

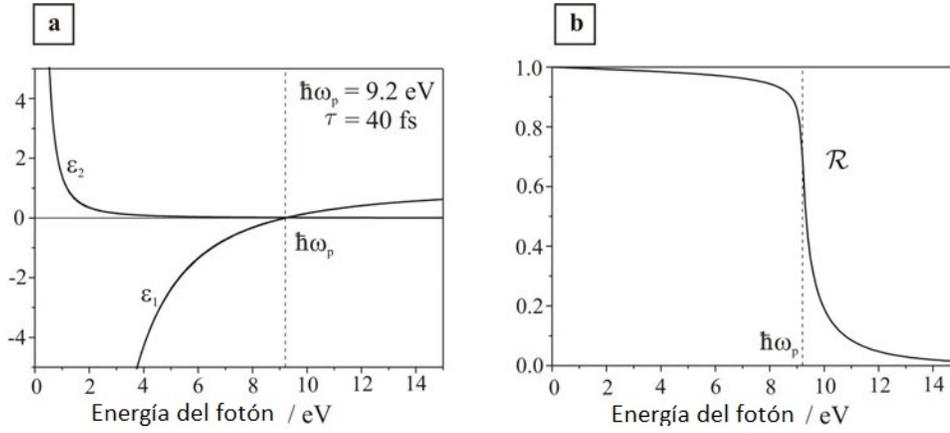
figura 3.8a. En esta parte del espectro, la energía del fotón coincide con las diferencias de energía entre niveles llenos y vacíos, lo que resulta en una zona amplia de alta absorción.

La transición entre bandas representada en la figura 3.8a. indica el umbral de energía para estas transiciones, que corresponde a la llamada *brecha de la banda de energía* de un aislante. Tanto el cuarzo como el zafiro presentan, por ejemplo, una banda ancha más grande que 8 eV [31], [33].

**En la región III**, es decir, cuando  $\omega \gg \Omega$ , los electrones responden como si fueran electrones libres. Dentro del modelo de Lorentz, esto se debe a que la energía del fotón es mucho más grande que la energía de enlace del electrón. Para buenos aislantes, esta región se encuentra dentro del ultravioleta lejano y no se puede detectar visualmente. Para frecuencias altas como en la parte III y IV, el comportamiento de un aislante es cualitativamente cercano al de un metal ideal.

En el modelo de Drude, la representación microscópica de un metal ideal es una nube de electrones independientes y libres que se mueven aleatoriamente hasta que colisionan con un centro (defectos de malla, fonones). Debajo de un campo externo, los electrones son acelerados y ocurren colisiones aleatorias. De hecho, solo los electrones cerca del nivel de Fermi se aceleran, y no pueden cambiar su nivel energético debido al principio de Pauli. Bajo este modelo, la función dieléctrica de un metal se describe como:

$$\epsilon_{Drude} \equiv \epsilon_{libre} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + j\omega/\tau} \quad (3.51)$$



**Figura 3.9:** Dependencias espectrales de las constantes ópticas de un metal descritas por el modelo de Drude: a) Parte real  $\epsilon_1$  e imaginaria  $\epsilon_2$ , de la función dieléctrica compleja  $\epsilon$ ; b) reflectividad  $\mathcal{R}$  a incidencia normal.

En donde  $\tau$  es el tiempo de relajación de los electrones. De nuevo, las partes real e imaginaria son:

Real

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.52)$$

Imaginaria

$$\epsilon_2 = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (3.53)$$

Es importante mencionar que el modelo de Drude se obtiene directamente del modelo de Lorentz igualando la frecuencia de resonancia del oscilador a cero, es decir, los electrones de conducción de un metal no están ligados. Además, la constante de amortiguación del metal es expresado como  $\gamma = 1/\tau$ . Por esta razón, las propiedades ópticas de un metal de electrones libres se parecen a los de un aislante a altas frecuencias (región III y IV). Las constantes ópticas y la reflectividad de un metal de electrones libres están representados en la figura 3.9.

Como se puede ver en la figura 3.9b, para un metal ideal, la reflectividad es casi unitaria para frecuencias por debajo de la frecuencia del plasma, que generalmente incluye solo lo visible. Este efecto característico de los metales es conocido como brillo metálico. Por encima de estos valores, el metal es transparente y la reflectividad disminuye rápidamente

con una frecuencia creciente. Justo a la frecuencia del plasma, la parte real de la constante dieléctrica es cero. Al mismo tiempo, la parte imaginaria es despreciable. Por lo tanto,  $\epsilon(\omega_p \approx 0)$ , es un efecto asociado a una oscilación de plasma, es decir, todos los electrones están oscilando en fase.

La frecuencia de plasma de los metales generalmente se encuentra en la parte del espectro del visible o en el ultravioleta [20]. Una mirada más de cerca a las propiedades ópticas de los metales nobles, debe incluir su estructura de banda. Un diagrama de la banda de un metal noble se muestra en la figura 3.8b. Presenta una conducción en la banda parcialmente llena y un conjunto de bandas  $d$  llenas más bajas y relativamente planas [32], [34], [35]. En la figura 3.8b, se representan dos transiciones diferentes.

El primero se conoce como *transición intrabanda*, ya que involucra solo una banda. Corresponde a la excitación de un electrón cerca del nivel de Fermi a otro estado en la misma banda, por encima del nivel de Fermi. De hecho, tal transición solo es posible a través de la interacción de fonones. En otras palabras, para los metales tipo Drude, la colisión de electrones es el único mecanismo de absorción de energía. Tales transiciones están descritas por el modelo de Drude y solo ocurren en metales. En aislantes, como se muestra en la 3.8a, la banda de energía debajo del nivel de Fermi está completamente llena. Por esta razón, los electrones solo se pueden excitar a una banda superior; no existen estados de energía vacíos dentro de la misma banda. Esta es la razón por la cual los aislantes tales como los vidrios son transparentes a la luz visible, mientras que los metales presentan su brillo característico.

La segunda transición, llamada *transición interbanda*, es la excitación de un electrón a una banda diferente, en este caso desde una banda  $d$  llena inferior a la superficie de Fermi [34], [35]. Dichas transiciones entre bandas tienen una *energía umbral*. Esto se ilustra para un aislante en la figura 3.8a. Para los metales nobles, las bandas  $d$  se encuentran a varios electronvolts por debajo de la energía de Fermi [34], [35]. Esto significa que las transiciones entre bandas tienen lugar en las cercanías del ultravioleta, o incluso en el visible. La estructura de la banda representada en la figura 3.8 y su influencia en la respuesta óptica de la materia no puede explicarse por teorías clásicas y solo se puede entender considerando un modelo mecánico-cuántico. La expresión de la función dieléctrica dentro de un modelo cuántico se escribe como [21], [36]:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \sum \frac{f_{ij}\omega_p^2}{(\Omega_{ij}^2 - \omega^2) - j\omega/\tau_j} \quad (3.54)$$

Esta expresión es formalmente idéntica a la extensión clásica del modelo de Lorentz para un oscilador múltiple. Pero las interpretaciones de cada término son bastante diferen-

---

tes. Mientras  $\Omega$  es la frecuencia de resonancia del oscilador armónico en el modelo clásico,  $\hbar\Omega_{ij}$  es la diferencia de energía entre el estado inicial  $i$  y el estado excitado  $j$ . En el modelo clásico,  $\tau$  es el tiempo medio de colisión de los electrones libres, mientras que  $j\tau_j$  es la probabilidad de transición desde el estado excitado  $j$  a todos los demás estados cuánticos. Por otro lado,  $1/\tau$  representa el coeficiente de Einstein para emisión espontánea. Las fuerzas del oscilador  $f_{ij}$  representan la probabilidad de una excitación del estado  $i$  al estado  $j$ . Clásicamente,  $f_{ij}$  representa la fracción de átomos de un sistema que tiene la frecuencia de resonancia  $\Omega_{ij}$  y la constante de amortiguación  $1/\tau_j$ . Estos valores se calculan a través de los elementos de la matriz del operador de momento dipolar.

Como se ha indicado, las propiedades ópticas de los metales nobles son fuertemente influenciadas por las bandas  $d$ . Estas bandas corresponden a electrones que son ligados de manera más fuerte. Por esta razón, desde un punto de vista clásico, los metales nobles exhiben aspectos de los modelos de Lorentz y de Drude. Es decir, ambos electrones libres y enlazados contribuyen a la función dieléctrica. La física del estado sólido describe estas diferentes aportaciones como contribuciones de transición interbanda e intrabanda. Por esta razón, una expresión apropiada de la constante dieléctrica para los metales reales será:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{libre}(\omega) + \epsilon_{bandas}(\omega) \quad (3.55)$$

Donde  $\epsilon_{bandas}$  representa la contribución interbandas. Esta separación está permitida, ya que cada contribución tiene lugar en diferentes regiones del espectro [20], [21], [32], [34], [35]. Las transiciones interbanda tienen lugar a bajas energías de fotones, mientras que las transiciones intrabanda tienen lugar a mayores energías de fotones. La estructura de la banda conduce a una extensa región de absorción del espectro. Esto puede describirse cualitativamente por un oscilador clásico  $\epsilon_{bandas} \approx \epsilon_{Lorentz}$  con suficiente fuerza y amortiguamiento para obtener una fuerte absorción en un amplio rango de frecuencias. El modelo de Drude describe con muy buena aproximación las contribuciones de las transiciones intrabanda a bajas frecuencias [35].

### 3.4. Nanopartículas de metales nobles

Las propiedades ópticas de las NPs metálicas esféricas se discuten a continuación teniendo en cuenta la función dieléctrica de los metales nobles.

La sección eficaz de absorción de una esfera de metal similar a la de Drude obtenida dentro de la aproximación cuasiestática 3.50 se simplifica como:

$$\sigma_{abs}(\omega, \Omega) = \frac{V\omega_p^2}{2c} \frac{1/2\tau}{(\omega - \Omega)^2 + (1/2\tau)^2} \quad (3.56)$$

Donde se ha usado la expresión 3.51 para la constante dieléctrica de los electrones libres [26]. Como se verá más adelante, la frecuencia de resonancia  $\Omega$  está típicamente en el visible o cerca de la región ultravioleta del espectro. Para los metales nobles, el tiempo de relajación de los electrones es del orden de varios femtosegundos, es decir,  $\tau \approx 30fs$  [20], [21], [32], que corresponde a  $\hbar/\tau \approx 0.02 eV$ . Por lo tanto, en la región de la resonancia  $1/\tau \ll \Omega$  y la condición de resonancia 3.49 para una esfera metálica se reduce a:

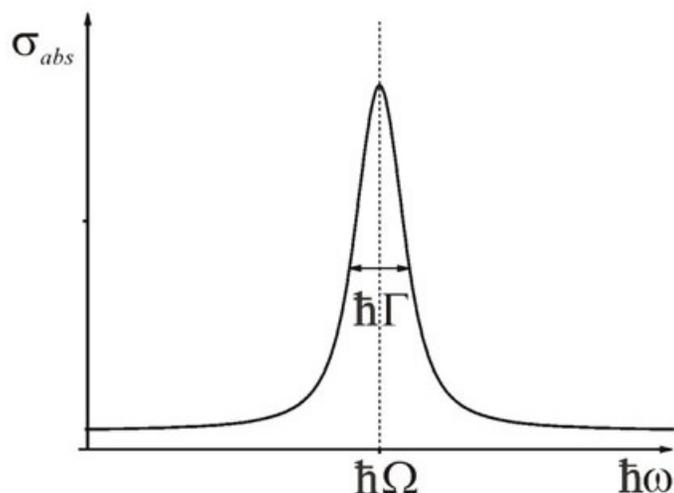
$$\Omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_m}} \quad (3.57)$$

Donde nuevamente, la expresión 3.51 para la constante dieléctrica de electrones libres, ha sido usada. Esta expresión indica que las ocurrencias de plasmones en el bulto  $\omega = \omega_p$  y en una pequeña partícula esférica  $\omega = \Omega$  tienen lugar a diferentes frecuencias. La expresión 3.57 indica que la sección eficaz de absorción espectral sigue una *Línea Lorentziana*, como se representa esquemáticamente en la figura 3.10. Por esta razón, la resonancia de plasmón superficial se interpreta generalmente como un oscilador armónico amortiguado.

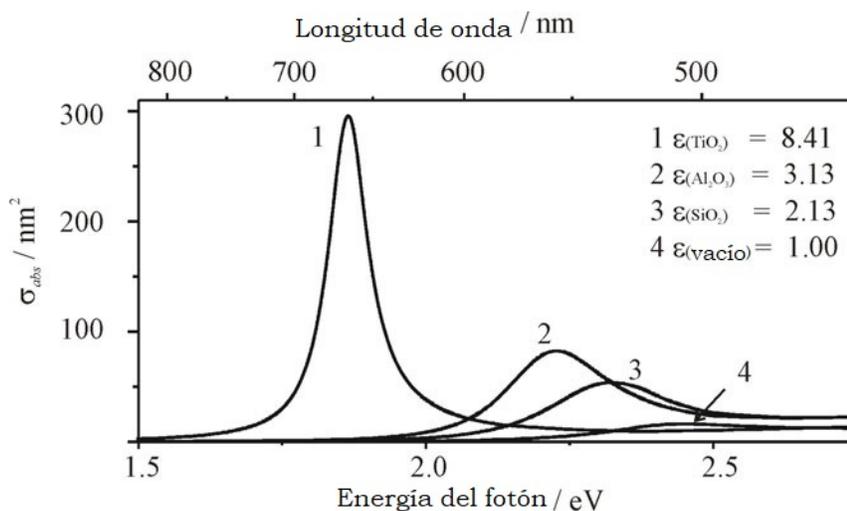
Una línea de Lorentz se caracteriza por su posición central  $\hbar\Omega$  y la **anchura a media altura** (FWHM, Full Width at Half Maximum)  $\hbar\Gamma = \hbar/2\tau$ . El ancho y la amplitud son independientes de la frecuencia de resonancia. Estos parámetros son variables experimentales que brindan información importante sobre la oscilación del plasma.

Centrándose primero en la dependencia espectral de la resonancia, se sostiene que la frecuencia de resonancia es independiente del tamaño de la partícula. En contraste, la magnitud de la absorción, es decir, su amplitud es proporcional al volumen de la partícula. El ancho de la resonancia del plasmón está directamente relacionado con el proceso de amortiguamiento de la oscilación del plasma. De acuerdo con el modelo ideal de los metales, las colisiones electrónicas son el único mecanismo de relajación. Pero hay dos tipos diferentes de procesos de relajación que se pueden distinguir, los cuales consisten en la disipación de energía y desfase.

Dado que la resonancia de Mie consiste en una oscilación colectiva y coherente de electrones, su vida útil se caracteriza por el tiempo de desfase de esa oscilación. Un tiempo de



**Figura 3.10:** Sección eficaz de absorción espectral de un metal tipo Drude para nanopartículas.



**Figura 3.11:** Sección de absorción espectral de una sola nanopartícula de Au incrustado en diferentes medios.

relajación de aproximadamente  $30fs$  corresponde a un ancho de resonancia de aproximadamente  $10 MeV$ . Debido a que el período de la oscilación del campo eléctrico a frecuencias ópticas ( $\sim 10^{15}Hz$ ) no es más que de unos pocos  $fs$ , los electrones libres oscilan varios ciclos antes de que ocurra el desfase. En general, la medición del ancho de resonancia debe indicar si aparecen otros mecanismos de amortiguación [37].

En principio, para partículas libres, solo unos pocos metales como los alcalinos,  $Ag$ ,  $Al$ ,  $Hg$  o  $Mg$  presentan una resonancia de plasmón razonable, debido al pequeño valor de  $\epsilon_2$  [20]. Sin embargo, el medio incrustado influye fuertemente en este comportamiento. Introducir los clusters en matrices transparentes con alto índice de refracción altera las condiciones electrodinámicas en la frontera de la superficie de la partícula. La dependencia de la frecuencia de resonancia en el medio  $\epsilon_m$ , cambia la resonancia del plasmón, lo que resulta en **una resonancia de plasmón bien definida** a consecuencia de las contribuciones interbanda. Debido a la contribución del medio a la polarización, la carga superficial en la partícula metálica es más baja que la de una partícula libre. La disminución de la carga superficial conduce a una fuerza de restauración más pequeña que, a su vez, cambia la frecuencia de resonancia hacia el rojo. En la figura 3.11 se observa el efecto de la sección eficaz de absorción de partículas de oro incrustadas en cuatro medios diferentes **en orden del índice de refracción creciente**: vacío, cuarzo, zafiro y rutilo.

### 3.4.1. Efectos de tamaño

Se demostró que el problema de la interacción de la luz con pequeñas partículas de metal se simplifica enormemente dentro de la aproximación cuasiestática. En este límite, la polarización dentro de las partículas es homogénea. Como resultado, la dependencia de la polarizabilidad de las partículas en su geometría es muy simple. En el caso esférico, como se ha visto por la expresión de Clausius-Mossotti, la polarizabilidad es simplemente proporcional al volumen e independiente de la longitud de onda.

El rango de validez de esta descripción viene dado por la relación entre el tamaño de las partículas y la longitud de onda de la luz, [20], [38]. La condición de resonancia para las partículas de oro esféricas se cumple para aproximadamente 500 nm. Por lo tanto, la aproximación cuasiestática se cumple para las partículas con un radio más pequeño que 10nm en el caso del oro. Para partículas mayores, los efectos de retraso deben ser tomados en cuenta. La polarización ya no es homogénea y, por lo tanto, debe considerarse la dependencia del tiempo. En la expresión de la polarizabilidad, además del volumen, aparecen nuevos términos geométricos, en este caso, acoplados a la longitud de onda de la luz. Se habla de un *factor de despolarización*, que indica la aparición de un mecanismo de amortiguación de la resonancia. Esta **despolarización dinámica** altera la condición de resonancia, causando cambios drásticos hacia el rojo con el aumento de tamaño. Además, la dispersión, es decir, la amortiguación de la radiación, provoca un fuerte ensanchamiento y aumenta la amplitud de la extinción de partículas. Asimismo, la polarización no homogénea conduce a distribuciones de carga multipolar de orden superior (cuadrupolar, octopolar, etc.).

El **modelo cuasiestático** falla para tamaños grandes, sin embargo, se describe dentro de la aproximación cuasiestática por la dependencia de la frecuencia de resonancia con la

---

densidad de electrones. Para tamaños aún más pequeños, se deben considerar los efectos de tamaño cuántico.

Además de la complejidad del problema electrodinámico de la interacción de la luz con partículas de diferentes tamaños (efecto de tamaño extrínseco), es necesaria otra consideración importante. La función dieléctrica  $\epsilon(\omega)$  del metal también depende del tamaño de las partículas metálicas (efecto de tamaño intrínseco). Como se ha visto para los metales ideales, el único mecanismo que opera es la colisión de electrones. Siempre que las dimensiones de la partícula sean comparables a la del camino libre medio de los electrones de conducción, las colisiones de electrones contra la superficie de la partícula contribuirán como un nuevo e importante mecanismo de amortiguación. Como consecuencia, aparece una dependencia del tamaño de la constante dieléctrica, es decir,  $\epsilon = \epsilon(R)$ .

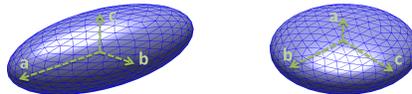
### 3.4.2. Nanopartículas no-esféricas

Para los elipsoides rotacionales, la expresión de la polarizabilidad dada por la relación de Clausius-Mossotti ya no es válida. Sin embargo, es posible una solución analítica adicional para partículas elípticas y esferoidales y se llama solución de Mie-Gans [43]. Las características de dispersión para partículas esferoidales prolatas y oblatas se pueden calcular, siempre que se ajusten a una aproximación cuasiestática.

Los tres valores principales  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  del tensor de polarizabilidad se pueden calcular con [43]:

$$\alpha_i = \frac{V}{4\pi} \left( L_i + \frac{1}{\epsilon_r - 1} \right) \quad (3.58)$$

Los factores geométricos  $L_i$  están relacionados con la forma de la partícula y siempre cumplen la regla de la suma:  $L_1 + L_2 + L_3 = 1$ . Por lo tanto, para una esfera obtenemos  $L_i = \frac{1}{3}$  para todo  $i$  e inmediatamente se recupera la relación Clausius-Mossotti, ecuación 3.43.



**Figura 3.12:** a) izquierda, Prolata  $a > b = c$  b) derecha, Oblata  $a < b = c$ .

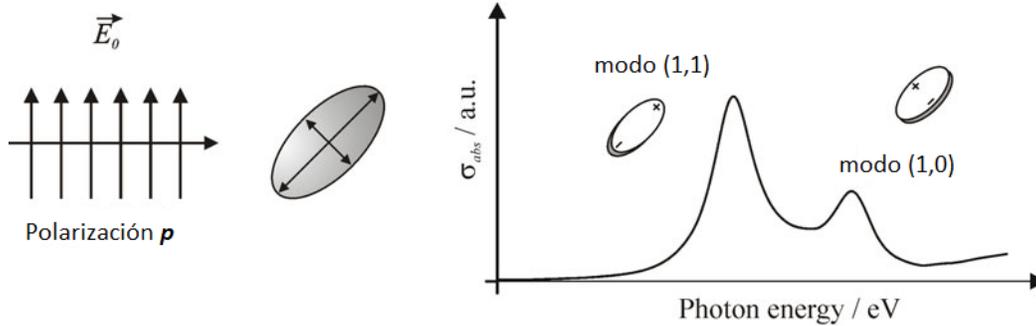
Para una relación arbitraria del semieje  $a$ ,  $b$  y  $c$  de la partícula, el factor  $L_i$  puede ser calculado a partir de:

$$L_i = \int_0^\infty \frac{abc \cdot ds}{2(s+a^2)^{\frac{3}{2}}(s+b^2)^{\frac{1}{2}}(s+c^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.59)$$

Los factores anteriores son llamados *factores de despolarización*  $L_i$ , los cuales son una medida de la excentricidad.

Por otra parte, la oscilación de plasma depende de la orientación relativa de la nanopartícula y la polarización del campo eléctrico, no se puede describir como una cantidad escalar, sino como un tensor. El tensor se representa matemáticamente como una matriz diagonal en un sistema definido por los ejes elipsoides. Uno de los elementos diagonales de la matriz representa las oscilaciones de los electrones a lo largo del eje corto de la partícula, es decir, perpendicular al soporte. Los otros dos son idénticos y corresponden a la oscilación de los electrones a lo largo de los ejes grandes de la partícula, es decir, paralela al soporte.

Como consecuencia, si la partícula se irradia con luz p-polarizada bajo un ángulo oblicuo de incidencia, la resonancia de plasmón se divide en dos modos. Estos se identifican como modo (1,1) y modo (1,0). Este efecto se ilustra en la figura 3.13.



**Figura 3.13:** Representación de una oscilación de plasma en una partícula elipsoidal durante la irradiación con luz p-polarizada con incidencia oblicua.

Esto significa que el comportamiento espectral de la absorción de las partículas es **dependiente de la forma**, de acuerdo a la relación axial  $\frac{a}{b}$  de la partícula. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la condición de resonancia es independiente del tamaño de la partícula.

Este es formalmente el mismo resultado que el extraído para partículas esféricas. La única diferencia es el valor de la frecuencia de resonancia, el cual depende de la forma de la partícula. Cada modo se caracteriza por una línea de forma lorentziana, cuya posición de resonancia está directamente relacionada con la relación axial  $\frac{a}{b}$  de las partículas. Cualitativamente, en el caso del oro, el modo (1,0) es totalmente amortiguado por las transiciones interbanda y no son observables.

---



## Capítulo 4

# Método computacional T-Matrix

Existe un gran interés en los cálculos computacionales que representen la luz dispersada por partículas nanoesféricas, ya sean naturales o artificiales.

Para emplear métodos computacionales que calculen la dispersión de un objeto, o un sistema discreto de dipolos, el método T-matrix, el cual también se conoce como el método del campo nulo (**NFM**, null-field method) o método de la condición de frontera extendida (**EBCM**, extended boundary condition method), es una herramienta poderosa que se utiliza para obtener toda la información sobre las características de dispersión de una o varias partículas con diferentes geometrías, además de guardar dicha información dentro de una matriz.

### 4.1. Antecedentes del método T-Matrix para el cálculo de la dispersión

Inicialmente, durante el periodo de 1965-1979, P.C. Waterman [44] desarrolló el código T-matrix para el campo electromagnético dispersado por un solo objeto. En esta formulación inicial se utilizaba el principio de Huygens para conductores perfectos y partículas dieléctricas. Sin embargo, a pesar de que los artículos de Waterman contienen información exhaustiva de las características principales del método, no fue sino hasta 1975 que P.W. Barber y C. Yeh, hicieron famoso el método al publicar un artículo, en la rama de óptica aplicada, en donde formularon el mismo método usando el teorema de equivalencia de Shelkunov, y lo llamaron método de la condición de frontera extendida (EBCM). Posteriormente, el desarrollo del método fue ampliado por Arora y Peterson [45] para el cálculo de la dispersión de múltiples objetos, utilizando el método computacional del campo nulo.

Cabe resaltar que, aunque varios grupos de investigación científica han seguido desarro-

llando el método T-Matrix, aún existen problemas derivados de los cálculos computacionales para configuraciones específicas de partículas dispersoras, ya que, para ciertas condiciones, el método numérico se vuelve inestable. Desde el punto de vista computacional, los problemas de precisión sobre sistemas cuyas partículas esféricas dispersoras son de gran tamaño, están estrechamente ligados con los cálculos en las integrales que definen la matriz de transición.

## 4.2. Formulación del método numérico

El método de la matriz  $\mathbf{T}$  (T-Matrix), el cual está basado en las ecuaciones de Maxwell, es un método computacional que se utiliza para determinar las propiedades de las NPs a partir de la interacción con la energía electromagnética.

En principio se trata de un código escrito en lenguaje *FORTRAN 77* desarrollado por **NASA Radiation Scientific Program**, en el que se pueden simular cúmulos de NPs de diferentes tamaños y geometrías, interaccionando con energía electromagnética de diferentes longitudes de onda.

Las características electromagnéticas del campo dispersado por cúmulos de NPs pueden ser calculadas numéricamente a partir de simulaciones, o pueden ser medidas experimentalmente en el laboratorio. Sin embargo, a pesar de algunas limitaciones que pudieran existir en ambos métodos, la simulación por computadora no involucra el alto costo de los materiales o el equipo instrumental, además de que el tiempo requerido para obtener los resultados deseados es mucho más corto.

De esta manera, las técnicas computacionales son más flexibles y en este sentido, el método T-Matrix es conveniente y eficiente para calcular numéricamente el coeficiente y/o el espectro de absorción de una o el promedio de un conjunto de NPs con características propias, calculándolas a cualquier inclinación con respecto a la luz incidente.

### 4.2.1. Descripción del código

En el formalismo de la teoría de Jones, el campo eléctrico disperso  $\mathbf{E}^{sca}(\mathbf{r})$  se expresa en términos del campo eléctrico incidente  $\mathbf{E}^{inc}(\mathbf{r})$  y la matriz de amplitud  $\mathbf{J}$ , de modo que:

$$\mathbf{E}^{sca}(\mathbf{r}) = \frac{e^{ikr}}{r} \begin{pmatrix} J_2 & J_3 \\ J_4 & J_1 \end{pmatrix} \mathbf{E}^{inc}(\mathbf{r}) \quad (4.1)$$

En el punto de referencia del laboratorio, el campo eléctrico incidente  $\mathbf{E}^{inc}(\mathbf{r})$  se expresa

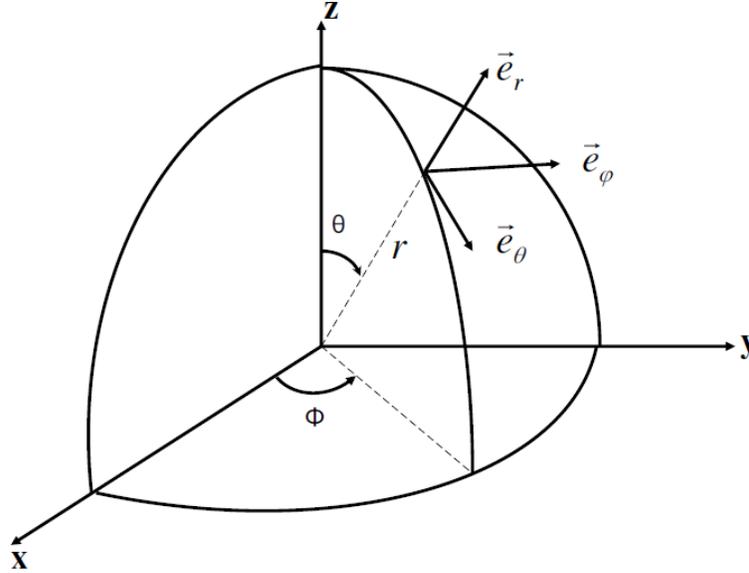


Figura 4.1: Sistema de referencia del laboratorio.

como:

$$\mathbf{E}^{inc}(\mathbf{r}) = E_{\theta}^{inc} \vec{e}_{\theta} + E_{\phi}^{inc} \vec{e}_{\phi} \quad (4.2)$$

En la ecuación 4.1,  $k = \frac{2\pi N_m}{\lambda}$  es el número de onda en el vacío.

Las siguientes relaciones se usan para calcular los coeficientes  $\mathbf{J}_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) de la matriz de amplitud a partir de los coeficientes  $T^{ij}$  ( $i, j = 1, 2, 3, 4$ ) de la *matriz de transición*  $\mathbf{T}$  (T-Matrix) con respecto a la partícula 4.11.

$$\begin{aligned} J_2 = & \frac{1}{k} \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=\min(n,n')}^{\min(n,n')} \\ & \times \alpha_{mnn'} [T_{mnm'n'}^{11}(kr, \theta, \phi) \pi_{mn}(\theta^{sca}) \pi_{mn'}(\theta^{inc}) \\ & + T_{mnm'n'}^{21}(kr, \theta, \phi) \tau_{mn}(\theta^{sca}) \pi_{mn'}(\theta^{inc}) \\ & + T_{mnm'n'}^{12}(kr, \theta, \phi) \pi_{mn}(\theta^{sca}) \tau_{mn'}(\theta^{inc}) \\ & + T_{mnm'n'}^{22}(kr, \theta, \phi) \tau_{mn}(\theta^{sca}) \tau_{mn'}(\theta^{inc})] \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned}
J_3 &= \frac{-j}{k} \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=\min(n,n')}^{\min(n,n')} \\
&\times \alpha_{mnn'} [T_{mnm'n'}^{11}(kr, \theta, \phi) \pi_{mn}(\theta^{sca}) \tau_{mn'}(\theta^{inc}) \\
&+ T_{mnm'n'}^{21}(kr, \theta, \phi) \tau_{mn}(\theta^{sca}) \tau_{mn'}(\theta^{inc}) \\
&+ T_{mnm'n'}^{12}(kr, \theta, \phi) \pi_{mn}(\theta^{sca}) \pi_{mn'}(\theta^{inc}) \\
&+ T_{mnm'n'}^{22}(kr, \theta, \phi) \tau_{mn}(\theta^{sca}) \pi_{mn'}(\theta^{inc})] \quad (4.4)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
J_4 &= \frac{j}{k} \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=\min(n,n')}^{\min(n,n')} \\
&\times \alpha_{mnn'} [T_{mnm'n'}^{11}(kr, \theta, \phi) \tau_{mn}(\theta^{sca}) \pi_{mn'}(\theta^{inc}) \\
&+ T_{mnm'n'}^{21}(kr, \theta, \phi) \pi_{mn}(\theta^{sca}) \pi_{mn'}(\theta^{inc}) \\
&+ T_{mnm'n'}^{12}(kr, \theta, \phi) \tau_{mn}(\theta^{sca}) \tau_{mn'}(\theta^{inc}) \\
&+ T_{mnm'n'}^{22}(kr, \theta, \phi) \pi_{mn}(\theta^{sca}) \tau_{mn'}(\theta^{inc})] \quad (4.5)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
J_1 &= \frac{1}{k} \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=\min(n,n')}^{\min(n,n')} \\
&\times \alpha_{mnn'} [T_{mnm'n'}^{11}(kr, \theta, \phi) \tau_{mn}(\theta^{sca}) \tau_{mn'}(\theta^{inc}) \\
&+ T_{mnm'n'}^{21}(kr, \theta, \phi) \pi_{mn}(\theta^{sca}) \tau_{mn'}(\theta^{inc}) \\
&+ T_{mnm'n'}^{12}(kr, \theta, \phi) \tau_{mn}(\theta^{sca}) \pi_{mn'}(\theta^{inc}) \\
&+ T_{mnm'n'}^{22}(kr, \theta, \phi) \pi_{mn}(\theta^{sca}) \pi_{mn'}(\theta^{inc})] \quad (4.6)
\end{aligned}$$

Sabiendo eso:

$$\begin{aligned}
\alpha_{mnn'} &= j^{n'-n-1} \left[ \frac{(2n+1)(2n'+1)}{n(n+1)n'(n'+1)} \right] \\
&\times \exp[jm(\phi^{sca} - \phi^{inc})] \quad (4.7)
\end{aligned}$$

Con  $j^2 = -1$

$$\pi_{mn}(\theta) = \frac{m d_{0m}^n(\theta)}{\sin(\theta)} \quad (4.8)$$

$$\tau_{mn}(\theta) = \frac{\mathbf{d}d_{0m}^n(\theta)}{\mathbf{d}(\theta)} \quad (4.9)$$

La ecuación 4.10 da los Polinomios de Legendre  $P_{mm'}^n(\cos(\theta))$  según la expresión de las funciones de Wigner  $d_{mm'}^n(\theta)$ :

$$P_{mm'}^n(\cos(\theta)) = (-1)^m \left[ \frac{(n+m)!}{(n-m)!} \right]^{\frac{1}{2}} d_{0m}^n(\theta) \quad (4.10)$$

#### 4.2.2. Expresión de la matriz $\mathbf{T}$

La matriz  $\mathbf{T}$  está compuesta por dos submatrices:

$$\mathbf{T} = -(\mathbf{RgQ})\mathbf{Q}^{-1} \quad (4.11)$$

Los elementos de la matriz  $\mathbf{Q}$  se obtienen a partir de las relaciones 4.12 - 4.15:

$$Q_{mnm'n'}^{11} = -jk_0k J_{mnm'n'}^{21} - jk^2 J_{mnm'n'}^{12} \quad (4.12)$$

$$Q_{mnm'n'}^{12} = -jk_0k J_{mnm'n'}^{11} - jk^2 J_{mnm'n'}^{22} \quad (4.13)$$

$$Q_{mnm'n'}^{21} = -jk_0k J_{mnm'n'}^{22} - jk^2 J_{mnm'n'}^{11} \quad (4.14)$$

$$Q_{mnm'n'}^{22} = -jk_0k J_{mnm'n'}^{12} - jk^2 J_{mnm'n'}^{21} \quad (4.15)$$

Con

$$\begin{pmatrix} J_{mnm'n'}^{11} \\ J_{mnm'n'}^{12} \\ J_{mnm'n'}^{21} \\ J_{mnm'n'}^{22} \end{pmatrix} = (-1)^m \int dS\hat{\mathbf{n}} \begin{pmatrix} \mathbf{RgM}_{m'n'}(k_0r, \theta, \phi) \times \mathbf{M}_{-m'n'}(kr, \theta, \phi) \\ \mathbf{RgM}_{m'n'}(k_0r, \theta, \phi) \times \mathbf{N}_{-m'n'}(kr, \theta, \phi) \\ \mathbf{RgN}_{m'n'}(k_0r, \theta, \phi) \times \mathbf{M}_{-m'n'}(kr, \theta, \phi) \\ \mathbf{RgN}_{m'n'}(k_0r, \theta, \phi) \times \mathbf{N}_{-m'n'}(kr, \theta, \phi) \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

Donde  $k_0 = \frac{2\pi N_p}{\lambda}$  es el número de onda dentro de la partícula,  $d\mathbf{S}$  es el elemento de superficie y  $\hat{\mathbf{n}}$  la normal a la superficie S de la partícula.

Las funciones de onda esféricas  $\mathbf{M}_{mn}$  y  $\mathbf{N}_{mn}$  se expresan a continuación, 4.17- 4.22:

$$\mathbf{M}_{mn}(kr) = (-1)^m d_n h_n^{(1)}(kr) \mathbf{C}_{mn}(\theta) \exp(jm\phi) \quad (4.17)$$

$$\mathbf{N}_{mn}(kr) = (-1)^m d_n \left\{ \frac{n(n+1)}{kr} h_n^{(1)}(kr) \mathbf{P}_{mn}(\theta) + \frac{1}{kr} \left( kr h_n^{(1)}(kr) \right)' \mathbf{B}_{mn}(\theta) \right\} \quad (4.18)$$

$$\mathbf{B}_{mn}(\theta) = \vec{e}_\theta \frac{d}{d\theta} d_{0m}^n(\theta) + \vec{e}_\phi \frac{jm}{\sin(\theta)} d_{0m}^n(\theta) \quad (4.19)$$

$$\mathbf{C}_{mn}(\theta) = \vec{e}_\theta \frac{jm}{\sin(\theta)} d_{0m}^n(\theta) - \vec{e}_\phi \frac{d}{d\theta} d_{0m}^n(\theta) \quad (4.20)$$

$$\mathbf{P}_{mn}(\theta) = \vec{e}_r d_{0m}^n(\theta) \quad (4.21)$$

$$d_n = \left[ \frac{2n+1}{4\pi n(n+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.22)$$

Las funciones  $h_n^{(1)}$  corresponden a las funciones esféricas de Hankel de primer orden. La relación 4.23 da la expresión de las funciones de Wigner  $d_{mm'}^n(\theta)$  según los polinomios de Legendre  $P_{mm'}^n(\cos(\theta))$ :

$$d_{mm'}^n(\theta) = j^{m'-m} P_{mm'}^n(\cos(\theta)) \quad (4.23)$$

Finalmente, para obtener las expresiones de las funciones  $Rg\mathbf{M}_{mn}$  y  $Rg\mathbf{N}_{mn}$ , se reemplazan en las ecuaciones 4.17 y 4.18 las funciones esféricas de Hankel de primer orden  $h_n^{(1)}$  por las funciones esféricas de Bessel de primer orden  $j_n$ .

Los elementos de la matriz  $Rg\mathbf{Q}$  se obtienen gracias a las relaciones 4.24 - 4.27:

$$RgQ_{mm'n'}^{11} = -jk_0 k RgJ_{mnm'n'}^{21} - jk^2 RgJ_{mnm'n'}^{12} \quad (4.24)$$

$$RgQ_{mnm'n'}^{12} = -jk_0kRgJ_{mnm'n'}^{11} - jk^2RgJ_{mnm'n'}^{22} \quad (4.25)$$

$$RgQ_{mnm'n'}^{21} = -jk_0kRgJ_{mnm'n'}^{22} - jk^2RgJ_{mnm'n'}^{11} \quad (4.26)$$

$$RgQ_{mnm'n'}^{22} = -jk_0kRgJ_{mnm'n'}^{12} - jk^2RgJ_{mnm'n'}^{21} \quad (4.27)$$

Con:

$$\begin{pmatrix} RgJ_{mnm'n'}^{11} \\ RgJ_{mnm'n'}^{12} \\ RgJ_{mnm'n'}^{21} \\ RgJ_{mnm'n'}^{22} \end{pmatrix} = (-1)^m \int dS \mathbf{n} \begin{pmatrix} Rg\mathbf{M}_{m'n'}(k_0r, \theta, \phi) \times Rg\mathbf{M}_{-m'n'}(kr, \theta, \phi) \\ Rg\mathbf{M}_{m'n'}(k_0r, \theta, \phi) \times Rg\mathbf{N}_{-m'n'}(kr, \theta, \phi) \\ Rg\mathbf{N}_{m'n'}(k_0r, \theta, \phi) \times Rg\mathbf{M}_{-m'n'}(kr, \theta, \phi) \\ Rg\mathbf{N}_{m'n'}(k_0r, \theta, \phi) \times Rg\mathbf{N}_{-m'n'}(kr, \theta, \phi) \end{pmatrix} \quad (4.28)$$

Sabiendo que  $d\mathbf{S}$  corresponde al elemento de superficie y  $\hat{\mathbf{n}}$  a la superficie normal  $S$  de la partícula.

La simetría del problema conduce naturalmente a la elección de las funciones de onda esféricas de vectores (**VSWF**, vector spherical wavefunctions, por sus siglas en inglés)  $\mathbf{M}_{mn}$  y  $\mathbf{N}_{mn}$ , (revisar la subsección 2.2.2), ya que son separables en una parte radial y una parte angular, y cada VSWF individual es una solución para las ecuaciones de Maxwell.

La atracción de usar estas funciones como base para representar el campo electromagnético en una forma homogénea en un medio dieléctrico homogéneo (sin cargas) es que cada función individual es una solución a las ecuaciones de Maxwell y, dado que las VSWF forman un conjunto completo ortogonal, cualquier campo coherente puede representarse como una suma de VSWFs normalizado.

Ahora que se ha definido una base para los campos incidente y dispersado, se debe determinar cómo están relacionados. El campo dispersado está determinado de manera única por el campo incidente sobre la superficie de la partícula, y debe ser tal que se satisfacen las condiciones de contorno eléctrico y magnético en una interfaz dieléctrica por el campo externo total y el campo interno de la partícula [46].

Una vez que se conoce la forma de expandir el campo externo en términos de los coeficientes  $(p_{mn}, q_{mn})$ , entonces se puede calcular el campo dispersado por cualquier partícula individual expuesto a un campo EM.

De esta manera, el campo eléctrico incidente  $\mathbf{E}^{inc}(\mathbf{r})$ , y el dispersado  $\mathbf{E}^{sca}(\mathbf{r})$ , se expresan en términos de series de los vectores armónicos esféricos (apéndice E)  $\mathbf{M}_{mn}$  y  $\mathbf{N}_{mn}$  como:

$$\mathbf{E}^{inc}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n [a_{mn} Rg\mathbf{M}_{mn}(kr) + b_{mn} Rg\mathbf{N}_{mn}(kr)] \quad (4.29)$$

$$\mathbf{E}^{sca}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n [p_{mn}\mathbf{M}_{mn}(kr) + q_{mn}\mathbf{N}_{mn}(kr)] \quad (4.30)$$

En donde la linealidad de las ecuaciones de Maxwell permite relacionar los coeficientes del campo dispersado  $(p_{mn}, q_{mn})$  con los coeficientes del campo incidente  $(a_{mn}, b_{mn})$  a través de los elementos de la matriz de transición  $\mathbf{T}$ :

$$p_{mn} = \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} [T_{mnm'n'}^{11} a_{m'n'} + T_{mnm'n'}^{12} b_{m'n'}] \quad (4.31)$$

$$q_{mn} = \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} [T_{mnm'n'}^{21} a_{m'n'} + T_{mnm'n'}^{22} b_{m'n'}] \quad (4.32)$$

$$\begin{vmatrix} p \\ q \end{vmatrix} = T \begin{vmatrix} a \\ b \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} T^{11} & T^{12} \\ T^{21} & T^{22} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a \\ b \end{vmatrix}$$

La relación entre los coeficientes de expansión del campo incidente y el campo interno es lineal y está dada por:

$$\begin{vmatrix} a \\ b \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} Q^{11} & Q^{12} \\ Q^{21} & Q^{22} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} c \\ d \end{vmatrix}$$

Donde los elementos de la matriz  $\mathbf{Q}$  son integrales bidimensionales que deben ser numéricamente evaluadas sobre la superficie de la partícula y dependen del tamaño de las partículas, forma, índice de refracción y orientación. Los coeficientes de campo dispersos se expresan en términos de los coeficientes de campo interno como:

$$\begin{vmatrix} p \\ q \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} RgQ^{11} & RgQ^{12} \\ RgQ^{21} & RgQ^{22} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} c \\ d \end{vmatrix}$$

Nuevamente los elementos de la matriz  $Rg\mathbf{Q}$  son integrales bidimensionales sobre la superficie de las partículas. Además de las expansiones del campo incidente y el campo dispersado, dados por las ecuaciones 4.31 y 4.32, el campo interno también se expande de la siguiente forma:

$$\mathbf{E}^{int}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n [c_{mn} Rg\mathbf{M}_{mn}(xkr) + d_{mn} Rg\mathbf{N}_{mn}(xkr)] \quad (4.33)$$

En donde  $x$  es el índice de refracción de la partícula relativo al del medio circundante.

Para encontrar los elementos de la matriz es necesario conocer la manera en la que dispersa el promedio de las partículas que se encuentran embebidas en el material, ya que  $\mathbf{T}$  es una matriz que describe el comportamiento de dispersión de las partículas, debido a que los elementos de la matriz  $\mathbf{T}$  dependen del tamaño, la forma, composición y orientación de las partículas, pero no de la naturaleza del campo incidente o dispersado. Por lo que la matriz puede ser calculada bajo el sistema de referencia natural (a lo largo del eje  $z$  de revolución) y después ser promediada tomando en cuenta todas las direcciones de la luz dispersada e incidente, que equivale al promedio de la orientación de las partículas en el sistema [47].

### 4.2.3. Consideraciones generales

El método de la matriz  $\mathbf{T}$  se puede usar para ondas escalares u ondas vectoriales con diferentes geometrías, con las únicas restricciones que la geometría del problema permita la expansión de las ondas como series discretas en términos de funciones propias ortogonales, que la respuesta del dispersor a la onda incidente sea lineal, y que la serie de expansión para las ondas se pueda truncar en un número finito de términos.

La matriz  $\mathbf{T}$  solo depende de la partícula: su composición, tamaño, forma y orientación; y es independiente del campo incidente. Esto significa que, para cualquier partícula, la matriz  $\mathbf{T}$  necesita ser calculada una sola vez, y luego puede ser usada sin tener que repetir ese cálculo. Esta es una ventaja significativa sobre muchos otros métodos de cálculo de dispersión, donde todo el cálculo se debe repetir [46].

En principio, cualquier método para calcular la dispersión por la partícula se puede usar para calcular la matriz  $\mathbf{T}$ . Sin embargo, el método elegido casi de manera universal es el EBCM [48].

En el EBCM, el campo interno dentro de la partícula se expande en términos de VSWF regulares. Por lo tanto, el método está restringido a partículas homogéneas e isotrópicas. En lugar de considerar directamente el acoplamiento de los campos incidente y dispersado, el acoplamiento entre el incidente y el interno (la matriz  $Rg\mathbf{Q}$ ), y los campos dispersados e internos (la matriz  $\mathbf{Q}$ ) se calculan, y la matriz  $\mathbf{T}$  se encuentra a partir de estos ( $\mathbf{T} = -Rg\mathbf{Q}\mathbf{Q}^{-1}$ ). Las matrices  $Rg\mathbf{Q}$  y  $\mathbf{Q}$  son del mismo tamaño que la matriz  $\mathbf{T}$ , con  $O(N_{max}^4)$  elementos. Los elementos de estas matrices se encuentran integrando sobre la superficie del dispersor, una operación que requiere  $O(N_{max}^2)$  tiempo por elemento, por lo que se espera que el cálculo de las matrices  $Rg\mathbf{Q}$  y  $\mathbf{Q}$  requiera  $O(N_{max}^6)$  tiempo computacional. Si la inversión directa es fácil, el cálculo real de la matriz  $\mathbf{T}$ , toma  $O(N_{max}^6)$  tiempo. En la práctica, el cálculo de las matrices  $Rg\mathbf{Q}$  y  $\mathbf{Q}$  domina el tiempo computacional [49].

Por otro lado, se sabe que la matriz  $\mathbf{T}$  de Waterman, es una de las técnicas exactas más potentes para la dispersión de la luz de partículas no esféricas basada en la resolución de las ecuaciones de Maxwell. Sin embargo, este método puede presentar problemas de convergencia cuando cualquiera de las variables que definen la partícula de dispersión (parámetro de tamaño, desviación de la esfericidad, índice de refracción) se vuelve demasiado extrema. Los cálculos de la matriz  $\mathbf{T}$  estándar están mal implementados para partículas con una parte imaginaria pequeña o nula del índice de refracción, debido al fuerte efecto de la estructura de ondulación.

El origen de la inestabilidad numérica del procedimiento estándar de la matriz  $\mathbf{T}$  para valores extremos de las características de las partículas se puede explicar de la siguiente manera. Los cálculos basados en el método de condición de contorno extendido (EBCM) suponen la representación de la matriz  $\mathbf{T}$ , donde los elementos de las matrices  $\mathbf{Q}$  y  $Rg\mathbf{Q}$  son integrales sobre la superficie de la partícula. La inversión numérica de la matriz  $\mathbf{Q}$  se realiza generalmente utilizando la *Eliminación Gaussiana* estándar (GE). Desafortunadamente, el cálculo de la matriz inversa  $\mathbf{Q}^{-1}$  es un procedimiento afectado fuertemente por errores de redondeo y por el hecho de que los diferentes elementos de la matriz  $\mathbf{Q}$  pueden diferir en muchos órdenes de magnitud.

### 4.3. Absorción óptica mediante el método T-Matrix

La dispersión de las partículas está totalmente descrita por el promedio de extinción del ensamble  $C_{ext}$ , la dispersión  $C_{sca}$ , la sección eficaz por partícula y la dimensión de la matriz de dispersión normalizada de Stokes:

---

$$F(\Theta) = \begin{vmatrix} a1(\Theta) & b1(\Theta) & 0 & 0 \\ b1(\Theta) & a2(\Theta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a3(\Theta) & b2(\Theta) \\ 0 & 0 & -b2(\Theta) & a4(\Theta) \end{vmatrix}$$

En donde  $\Theta$  es el ángulo de dispersión, es decir, el ángulo entre el haz incidente y el dispersado. Esta matriz de dispersión describe la transición del vector de Stokes del rayo incidente,  $I_{inc}$ , en el vector de Stokes del rayo dispersado,  $I_{sca}$ , siempre que ambos vectores se encuentren definidos con respecto al plano de dispersión:

$$I_{sca} = \frac{C_{sca} n_0 dv}{4\pi R^2} F(\Theta) I_{inc} \quad (4.34)$$

En donde  $n_0$  es la densidad del número de partículas, y  $R$  es la distancia desde el elemento de volumen hasta el punto de observación.

Finalmente, a partir de los elementos de la matriz  $\mathbf{T}$ , las secciones eficaces de extinción y dispersión, promediadas sobre la distribución uniforme de una partícula no esférica están dadas por:

$$C_{ext} = -\frac{2\pi}{k^2} \mathbf{Re} \sum_{n=1}^{n_{max}} \sum_{m=-n}^n [T_{mnm'n'}^{11} + T_{mnm'n'}^{12}] \quad (4.35)$$

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{n_{max}} \sum_{n'=1}^{n_{max}} \sum_{m=-n}^n \sum_{m'=-n'}^{n'} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \left| T_{mnm'n'}^{ij} \right|^2 \quad (4.36)$$

Una vez que se realiza la simulación con todos los parámetros de entrada requeridos para obtener los elementos de la matriz  $\mathbf{T}$ , es posible obtener una buena aproximación del coeficiente de extinción para poder contrastarla con una muestra real.



## Capítulo 5

# Procedimiento Experimental

### 5.1. Método de preparación de nanopartículas de oro embebidas en sílice

La preparación de las nanopartículas consta de tres etapas: a) la implantación de oro dentro de la sílice, b) el recocido u horneado para la formación de NPs y c) la irradiación iónica para deformarlas.

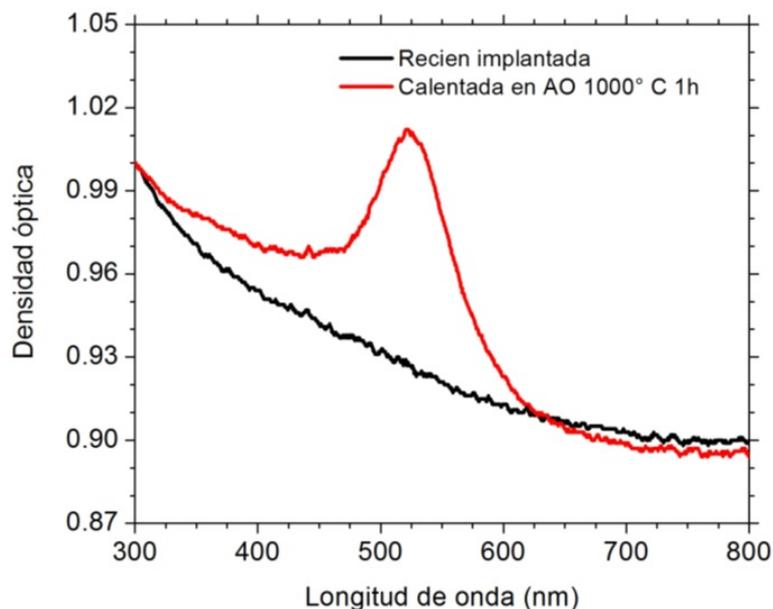
#### **Implantación**

Para realizar las implantaciones se empleó el acelerador electrostático tipo Tandem de 3 MeV (National Electrostatic Corp, modelo 9SDH-2 Pelletron) del Instituto de Física de la UNAM, [50].

La técnica que se utilizó fue la de *implantación iónica profunda*, la cual consiste en implantar metales con energías mayores a 1 MeV sobre la matriz de sílice, de esta forma se asegura que no queden en la superficie del sustrato, a la vez que permanecen protegidos del medio ambiente por la propia matriz.

La implantación se realizó con iones de  $Au^{2+}$  a energías de 2 MeV, sobre **tres** placas cuadradas (de dimensiones  $2.0 \times 2.0 \text{ cm}^2$  y espesor de 0.1 cm) de  $SiO_2$  amorfo de tipo NSG ED-C de alta pureza.

Después se empleó la técnica de Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford (**RBS**, Rutherford Backscattering Spectrometry) para determinar el perfil de concentración en profundidad de los diferentes elementos presentes en las muestras, figura 5.1, en especial, los metales implantados y para determinar las afluencias de implantación. Los espectros RBS se obtuvieron en el acelerador Pelletron, figura 1.1.



**Figura 5.1:** Densidad óptica para una muestra de oro recién implantada y después de la nucleación de las NPs.

La afluencia a la que se implantó la matriz de silicio fue de  $2.16 \times 10^{16} \frac{Au}{cm^2}$ , con un ángulo de  $80^\circ C$ , con respecto al vector normal de la superficie. Se sabe que esta es una inclinación óptima para lograr detectar la deformación de las NPs de oro al momento de visualizarlas a través del microscopio.

### Tratamientos térmicos

Los trabajos previos del Grupo de Fenómenos en Sistemas Microestructurados (FES-MI), del Instituto de Física (IF) de la U.N.A.M. indican que para conseguir que se formen las NPs de oro, es necesario hornear las muestras en una mufla a  $1100^\circ C$  en una atmósfera oxidante (aire), durante 1 hora, medida a partir de que se alcanza la temperatura que se desea hasta que se apaga el suministro de calor. En la figura 5.2 se muestra esquemáticamente el sistema de calentamiento.

El tratamiento térmico incluye tres períodos que son: una rampa inicial de calentamiento de unos pocos minutos, seguida por un periodo de temperatura constante durante el cual se toma el tiempo y finalmente un largo espacio de tiempo de enfriamiento de varias horas.

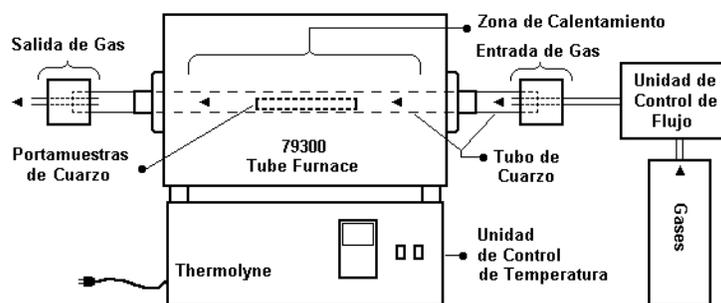


Figura 5.2: Sistema de calentamiento.

### Deformación

Una vez que las NPs se han nucleado y crecido, se utiliza el acelerador nuevamente para deformarlas, irradiándolas con átomos de silicio.

La **primera** muestra implantada a 80 no fue irradiada con átomos de silicio.

La **segunda** muestra implantada a 80 fue irradiada con una afluencia de  $0.5 \times 10^{16} \frac{Si}{cm^2}$ , a 10 MeV.

La **tercera** muestra implantada a 80 fue irradiada con una afluencia de  $0.5 \times 10^{16} \frac{Si}{cm^2}$ , a 12 MeV.

| Identificador    | Geometría | Implantación de Au <sup>2+</sup> a 2 MeV |                                    | Irradiación de silicio a 80°       |               |
|------------------|-----------|--|------------------------------------|------------------------------------|---------------|
|                  |           | Ángulo                                   | Afluencia (iones/cm <sup>2</sup> ) | Afluencia (iones/cm <sup>2</sup> ) | Energía (MeV) |
| <b>Muestra 1</b> | Redondas  | 80°                                      | 2.16x10 <sup>16</sup>              | 0                                  | 0             |
| <b>Muestra 2</b> | Elongadas |  |                                    | 0.5x10 <sup>16</sup>               | 10            |
| <b>Muestra 3</b> |           |  |                                    |                                    | 12            |

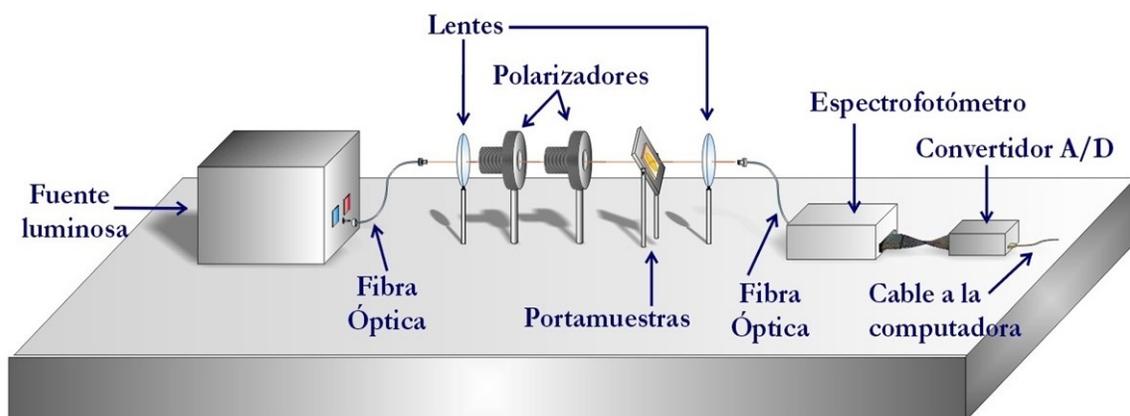
Figura 5.3: Banco de muestras.

## 5.2. Medición de la absorción óptica

Se obtuvieron espectros de absorción óptica para cada muestra. Para ello se empleó el equipo Perkin-Elmer 330 double-beam spectrophotometer (en el Inst. de Física, UNAM), en el rango de longitudes de onda de 300 nm a 850 nm.

La fibra óptica propaga la luz desde la fuente de luz no polarizada hasta la lente que a su vez dirige el camino del haz hasta el polarizador. El haz incidente se polariza linealmente

a través del polarizador justo antes de atravesar la muestra que se coloca en la platina o porta muestras rotatorio. El haz transmitido se propaga desde el soporte hasta el detector por medio de la fibra. Finalmente, un ordenador recopila la información y genera el espectro de absorción.



**Figura 5.4:** Sistema para variar la polarización de la luz y la orientación de la muestra.

### 5.3. Caracterización óptica de nanopartículas de oro implantadas en sílice

**TEM:** La Microscopía Electrónica de Transmisión se realizó en el microscopio FEG 2010 marca Jeol de 200 KeV, del Instituto de Física de la UNAM. La resolución del equipo es de 1.9 Å punto a punto. El sistema cuenta con unidad STEM con detectores de "campo claro" (*brightfield*) y contraste Z, para identificar la profundidad.

## Capítulo 6

# Resultados y Discusión

En el presente trabajo, se analizaron las características de tres muestras de dióxido de silicio, a las cuales se les implantaron iones de oro empleando el acelerador de partículas tipo Pelletrón modelo 9SDH-2 del Instituto de Física de la U.N.A.M. Después de un tratamiento térmico al que fueron sometidas las muestras, se confirmó la formación de NPs esféricas de oro, a través de la técnica de absorción óptica.

Posteriormente, dos de las muestras fueron irradiadas a  $80^\circ$  con iones de silicio  $Si^{3+}$  a 10 MeV y 12 MeV, ambas con una fluencia de  $0.5 \times 10^{16} \frac{Si}{cm^2}$ . De esta manera se obtuvieron nanopartículas esferoidales alargadas y se obtuvo el espectro de absorción de cada muestra.

Para la observación directa de las NPs deformadas, de cada muestra se obtuvieron alrededor de 70 micrografías por medio del Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) (cada una con un promedio de 40 NPs bien definidas). Más adelante se muestra una micrografía representativa de cada muestra: ver figuras 6.1, 6.4 y 6.9.

Con ayuda de un software de código libre llamado DigitalMicrograph, se importaron todas las micrografías y con la herramienta "regla" de la interfaz gráfica de usuario, se realizó la medición del radio (para partículas esféricas) y la excentricidad (para partículas elongadas) de cada una de las NPs.

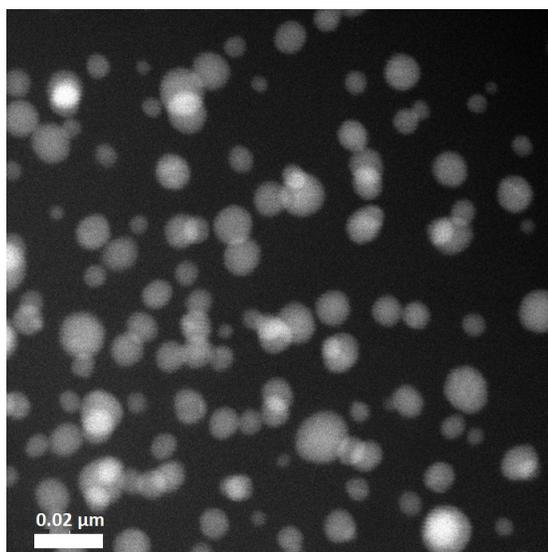
Una vez que se obtuvieron esas mediciones, los datos generados se utilizaron como parámetros de entrada del código T-Matrix, junto con otros datos que describen las características físicas del sistema (Apéndice D), para obtener el cálculo de los espectros de Densidad Óptica.

Finalmente se compararon los resultados experimentales con el método computacional T-Matrix.

### Primera Muestra:

La figura 6.1 muestra una micrografía representativa del banco de micrografías de NPs esféricas sin irradiación, las cuales se generaron por medio de la técnica de contraste Z, que consiste en mostrar con tonos más claros y brillantes los materiales con mayor número atómico, lo que permite identificar casi individualmente cada nanopartícula.

Con esta información visual se obtuvo un promedio de los tamaños de las NPs esféricas el cual se aprecia en la figura 6.2: los radios varían desde 1.25 nm hasta 6.5 nm. Los radios que se repiten con más frecuencia están entre los 5.0 nm y 5.25 nm; la suma de ambos representa el 22% del total, como se observa en la gráfica de distribución de tamaños.



**Figura 6.1:** *Micrografía en contraste Z. NPs Redondas.*

Esta distribución de tamaños se ingresó al código computacional T-Matrix el cual generó el espectro de absorción correspondiente, considerando también como parámetros de entrada el índice de refracción del oro y el de la matriz de sílice. Ver la línea gris de la figura 6.3.b.

Debido a que la simetría de las NPs es esférica, el espectro de absorción permanece invariante ante las diferentes polarizaciones de luz y se observa una resonancia de plasmón bien definida la cual concuerda con la teoría que se planteó en la sección 3.4. En la literatura es común encontrar que para nanopartículas de oro embebidas en sílice con un radio menor a 10 nm, la longitud de onda, en donde el pico es máximo, tiene un valor alrededor de los 525

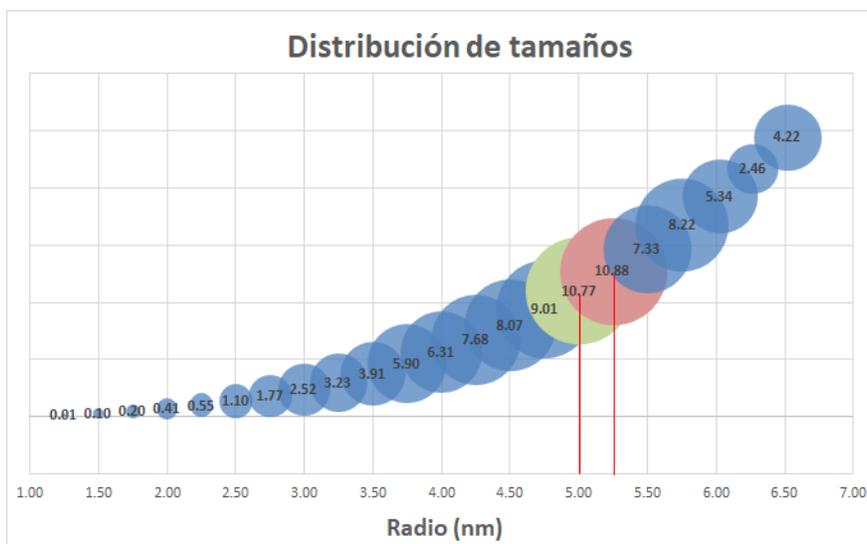


Figura 6.2: Primera muestra. Partículas esféricas. Distribución de tamaños.

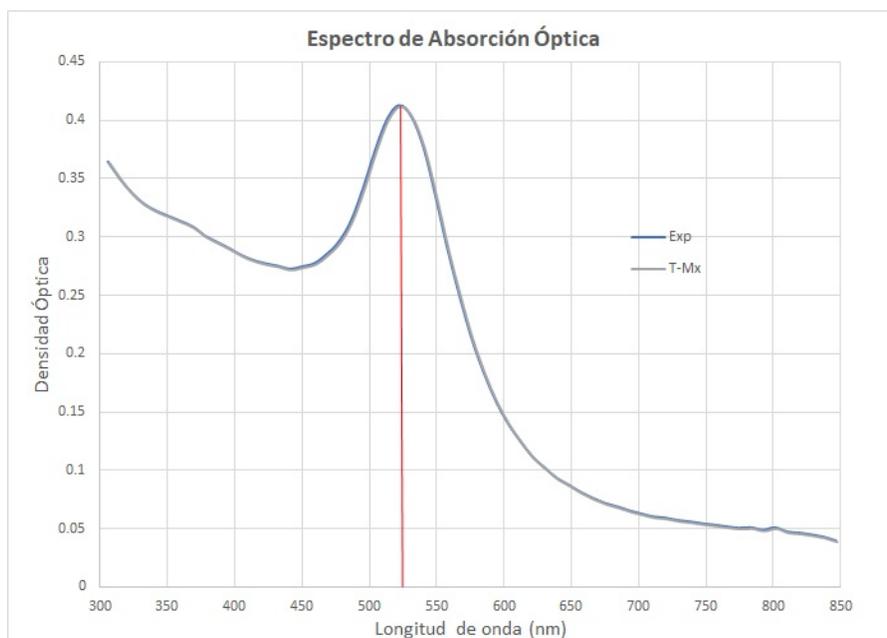


Figura 6.3: Primera muestra. Partículas esféricas de oro a) Espectro de absorción experimental, b) Espectro de absorción generado con el código T-Matrix. Para cualquier ángulo de polarización ambas gráficas se traslapan, y el punto máximo de ambas coincide en 525 nm.

nm como se vio en la figura 3.11 del tercer capítulo de este trabajo, el cual concuerda con los efectos del índice de refracción de acuerdo al tipo de material del que está compuesta la matriz, es decir, el material que circunda las NP.

Por otro lado, cuando se realiza la comparación entre el espectro de absorción de nanopartículas de oro simuladas con el código T-Matrix, contra el espectro de absorción experimental, figura 6.3, se observa que son idénticas. Esto se debe a que los parámetros de entrada de la simulación, para partículas esféricas, ha sido perfeccionada a lo largo del tiempo por diferentes investigadores y programadores científicos, previos y posteriores al trabajo de Mishchenko. Por lo que este fenómeno, que implica la dispersión exacta de Gustav Mie, para geometrías estrictamente esféricas, es muy conocido y relativamente fácil de encontrar en la literatura científica. De esta forma se puede considerar este primer espectro como punto de referencia para el estudio de otros sistemas que presenten configuraciones diferentes.

### Segunda Muestra:

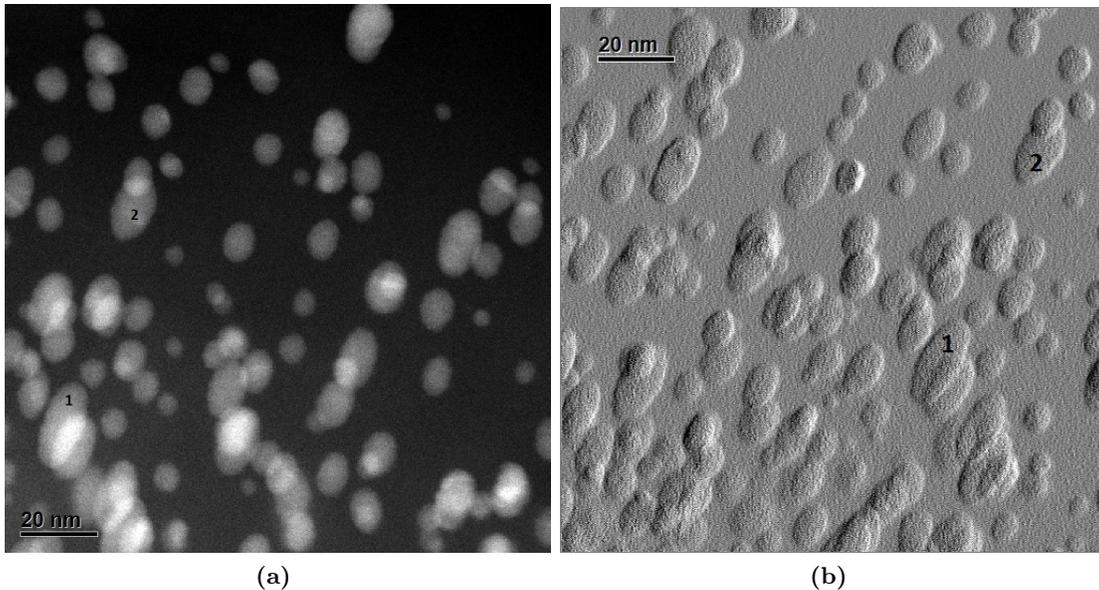
La siguiente figura 6.4a muestra una micrografía representativa del banco de micrografías de NPs elongadas con una energía de implantación de  $10\text{ MeV}$ , las cuales se generaron por medio de la técnica de contraste Z. Sin embargo, se encontró un filtro de convolución (el cual se encuentra como una herramienta dentro de la paquetería DigitalMicrograph) que permite delinear con mejor precisión los bordes de las NPs, 6.4b. Cuando dos NPs se traslapan, en la micrografía de la derecha se puede observar mejor las NPs que se encuentran en primer plano y las que se encuentran en segundo plano. Como ejemplo se han indexado sobre ambas micrografías dos NPs con el número *1* y *2*.

Para simular la respuesta óptica de NPs metálicas con geometría prolata, se necesitó calcular previamente un parámetro llamado radio equivalente, que corresponde al radio que tendría la NP elongada, si esta fuera esférica.

También se incluyeron 6 ángulos específicos como parámetros de entrada, los cuales representan la polarización de la luz: desde un estado inicial correspondiente a una polarización vertical de  $90^\circ$ , *línea de color amarilla*, hasta un estado de polarización horizontal a  $0^\circ$ , *línea de color negra*, figura 6.5. Para una mejor lectura de dicha figura, se han colocado de forma independiente los seis grados de polarización para cada espectro de absorción experimental con su correspondiente curva simulada a través del código T-Matrix, 6.6.

De acuerdo a los datos obtenidos, el rango varía desde 1.75 nm hasta 6.75 nm de radio equivalente. Los tamaños que se repiten con más frecuencia son de 4.5 nm, 4.75 nm y 5.0 nm; la suma de los tres representa aproximadamente el 30 % del total, como se observa en la gráfica de distribución de tamaños, 6.7a.

---

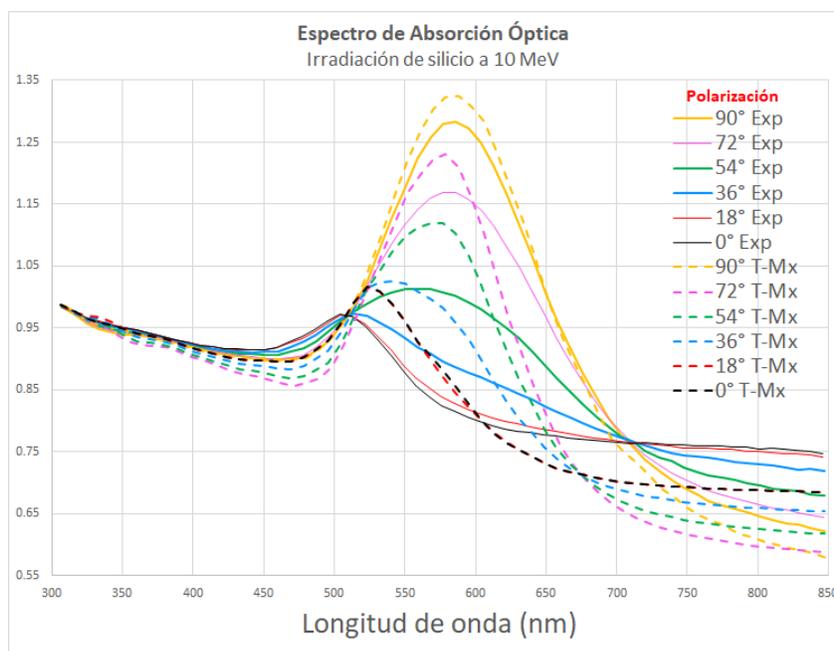


**Figura 6.4:** *a)* Detalle de una micrografía en contraste  $Z$ , indexando dos NPs con los números 1 y 2. *b)* Detalle de otra micrografía dando seguimiento a NPs señaladas con el número 1 y 2 de la micrografía anterior, con un filtro de convolución del software *DigitalMicrograph* para detectar bordes. Elongadas a 10 MeV.

Además, se agrega una gráfica con la distribución de las excentricidades, es decir, las razón del eje mayor entre el eje menor. A partir de estos cálculos, se encuentra que las tres excentricidades más representativas de la muestra tienen un valor de 1.4 nm, 1.5 nm y 1.7 nm, 6.7b.

Cualitativamente se observa que las curvas simuladas por el código T-Matrix (líneas punteadas), siempre quedan por arriba de las curvas experimentales, y conforme el ángulo de polarización disminuye, los puntos máximos de las curvas experimentales, se desplazan hacia la izquierda y su amplitud se reduce, provocando una separación con respecto a las curvas simuladas.

Para un análisis cuantitativo, en 6.8, se han calculado los valores de **FWHM** anchura a media altura (FWHM, Full Width at Half Maximum) y la **longitud de onda en donde se encuentra el pico máximo** de los 6 espectros de densidad óptica experimentales, y se han contrastado contra los valores de sus respectivos espectros simulados por el código T-Matrix de las figuras en 6.6.



**Figura 6.5:** Segunda muestra. Partículas alargadas de oro. Espectro de Absorción con diferentes polarizaciones de luz.

En la cuarta columna de la tabla 6.8, se observa que en 4 de los 6 espectros, el ancho del plasmón simulado es más grande que el experimental. Se confirma lo que se había descrito cualitativamente que, al disminuir el ángulo de polarización, el ancho de los 12 plasmones disminuye.

Por otro lado, la séptima columna mide la diferencia que hay entre la longitud de onda del punto máximo del espectro experimental contra el simulado de las figuras en 6.6. La longitud de onda de los 12 espectros se corren hacia la izquierda conforme el ángulo de polarización disminuye, además en 5 de los 6 espectros, la longitud de onda máxima de los espectros simulados quedan a la derecha de los espectros experimentales. Finalmente cabe destacar que para los dos últimos registros que contienen los ángulos 0° y 18°, no se aprecia una diferencia sustancial. Habría que investigar si esto se debe a algún ajuste que debe realizarse sobre el código T-Matrix o si se debe a la propia naturaleza de la resonancia del plasmón en el modo (1,0) para polarizaciones con ángulos pequeños.

### Tercera Muestra:

La siguiente figura 6.9 muestra una micrografía representativa del banco de micrografías de NPs elongadas con una energía de implantación de 12 MeV, las cuales se generaron por medio de la técnica de contraste Z.

Para simular la respuesta óptica de NPs metálicas con geometría prolata, se necesitó calcular previamente un parámetro llamado radio equivalente, que corresponde al radio que tendría la NP elongada, si esta fuera esférica.

También se incluyeron 6 ángulos específicos como parámetros de entrada, los cuales representan la polarización de la luz: desde un estado inicial correspondiente a una polarización vertical de  $90^\circ$ , *línea de color amarilla*, hasta un estado de polarización horizontal a  $0^\circ$ , *línea de color negra*, figura 6.10. Para una mejor lectura de dicha figura, se han colocado de forma independiente los seis grados de polarización para cada espectro de absorción experimental con su correspondiente curva simulada a través del código T-Matrix, 6.11.

De acuerdo a los datos obtenidos, el rango que contiene el 50% del total de los datos varía desde 4.0 nm hasta 5.0 nm de radio equivalente, como se observa en la gráfica de distribución de tamaños.

Además, las tres excentricidades más representativas de la muestra tienen un valor de 1.5 nm, 1.6 nm y 1.7 nm.

Cualitativamente se observa que las curvas simuladas por el código T-Matrix (líneas punteadas), siempre quedan por arriba de la línea experimental, y conforme el ángulo de polarización disminuye, los puntos máximos de las curvas experimentales, se desplazan hacia la izquierda y su amplitud se reduce, separándose con respecto a las curvas simuladas.

Para un análisis cuantitativo, en 6.13, se han calculado los valores de **FWHM** y la **longitud de onda en donde se encuentra el pico máximo** de los 6 espectros de densidad óptica experimentales, y se han contrastado contra los valores de sus respectivos espectros simulados por el código T-Matrix de las figuras en 6.11. El mismo procedimiento que se realizó para la muestra dos se replicó para la muestra tres.

### **Segunda Muestra vs Tercera Muestra:**

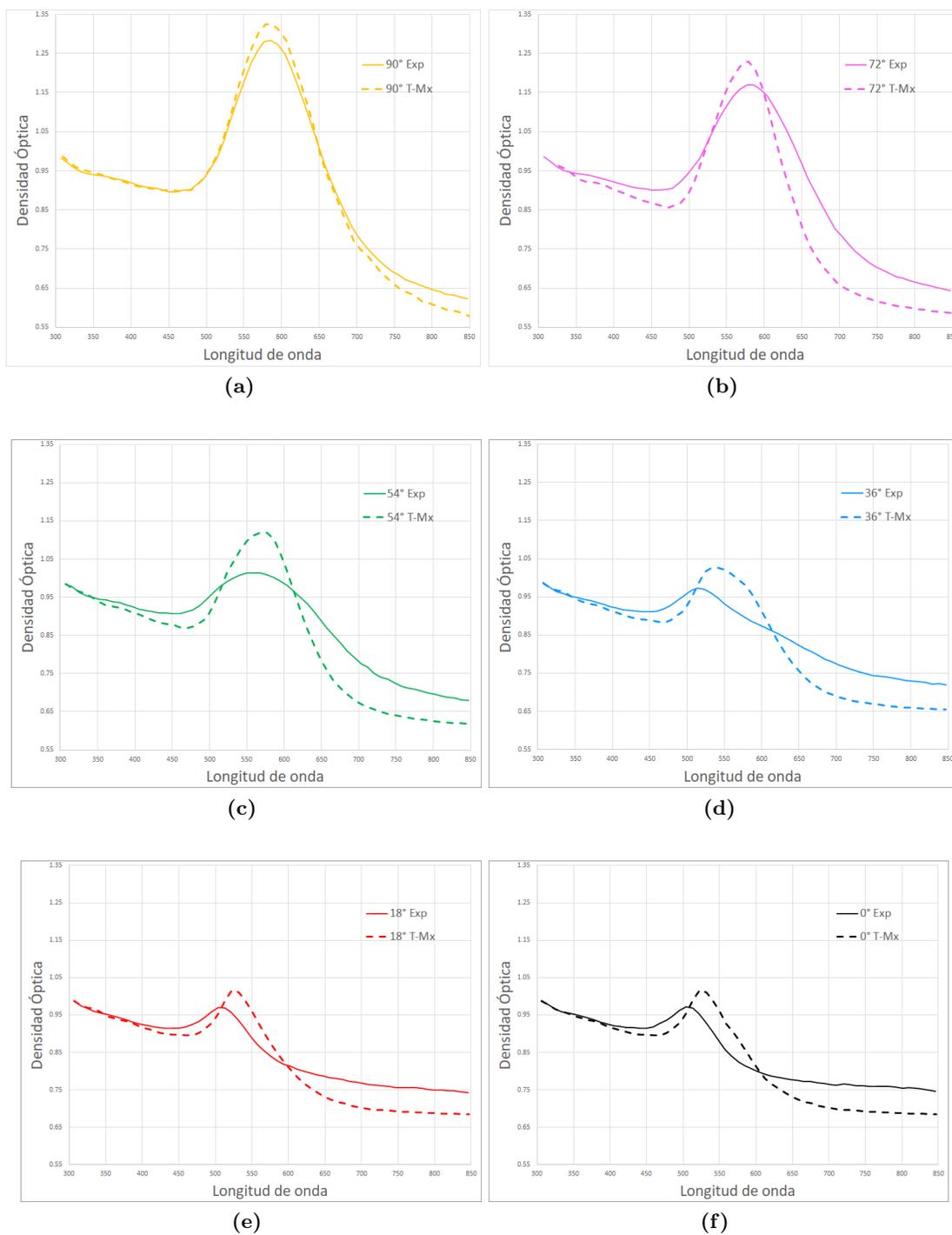
En la figura 6.14 se aprecia una gráfica comparativa de la distribución de tamaños de NPs elongadas a 10 MeV y 12 MeV que se mostraron por separado en las figuras 6.7a y 6.12a. En ella se destaca que conforme la energía de irradiación es mayor, el número de NPs que se forma con un radio equivalente mayor a 5.50 nm decrece. Para ambas energías, el grosor de la población de NPs se concentra entre 3.5 nm y 5.5 nm.

Finalmente, a partir de las mediciones de densidad óptica que se realizaron sobre NPs elongadas, difícilmente se podría afirmar el tamaño o las características de las NPs que componen las muestras. Por el momento, lo único que se podría asegurar de un espectro

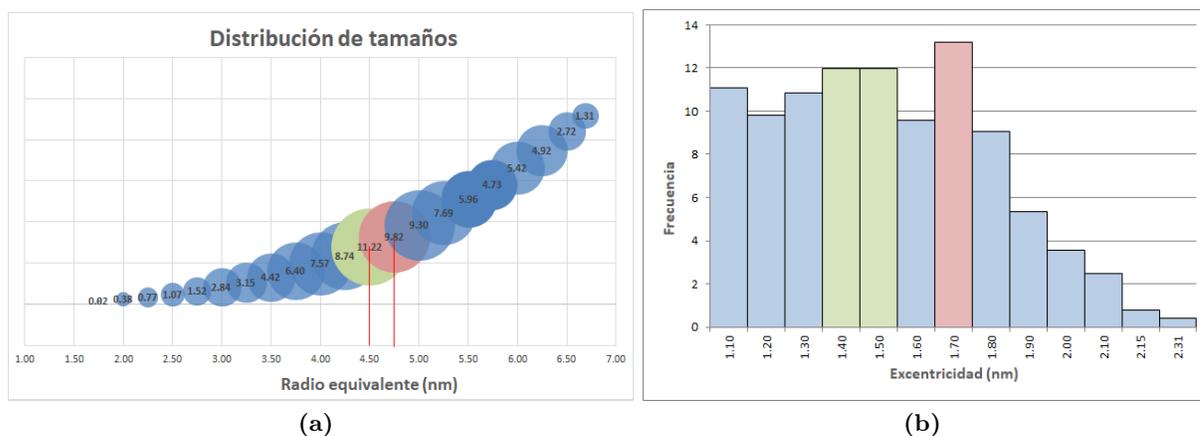
---

que presenta dos crestas (una máxima y una mínima), para dos polarizaciones lineales perpendiculares entre sí, del campo eléctrico incidente es que contiene en su mayoría una distribución de partículas alargadas. Por lo que se puede afirmar que los espectros de densidad óptica distan mucho de ser las "huellas ópticas" que caracterizan de forma única a las NPs alargadas tal y como se conoce en la literatura que sí ocurre para NPs esféricas, [42], [49].

---



**Figura 6.6:** Segunda muestra. Partículas alargadas de oro. Comparativo del espectro de absorción experimental vs. código T-Matrix. a)90° b)72° c)54° d)36° e)18° f)0°.



**Figura 6.7:** Segunda muestra. Partículas esféricas. Distribución de tamaños. a) Radio equivalente b) distribución de excentricidades.

| 10 MeV       |          |           |                 |            |             |                   |
|--------------|----------|-----------|-----------------|------------|-------------|-------------------|
| Polarización | FWHM Exp | FWHM T-Mx | diferencia FWHM | Lamnda Exp | Lamnda T-Mx | diferencia Lamnda |
| 90°          | 116      | 118       | 2               | 583        | 584         | 1                 |
| 72°          | 153      | 115       | -38             | 583        | 577         | -6                |
| 54°          | 122      | 107       | -15             | 560        | 571         | 11                |
| 36°          | 55       | 99        | 44              | 514        | 542         | 28                |
| 18°          | 36       | 50        | 14              | 507        | 526         | 19                |
| 0°           | 36       | 50        | 14              | 507        | 525         | 18                |

**Figura 6.8:** FWHM y longitud de onda ( $\lambda$ ) del valor máximo de cada cresta de la figura 6.6.

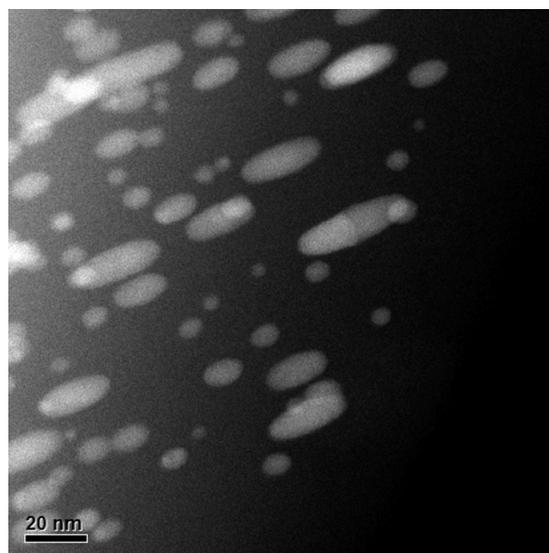


Figura 6.9: Micrografía en contraste  $Z$ . Elongadas a 12 MeV.

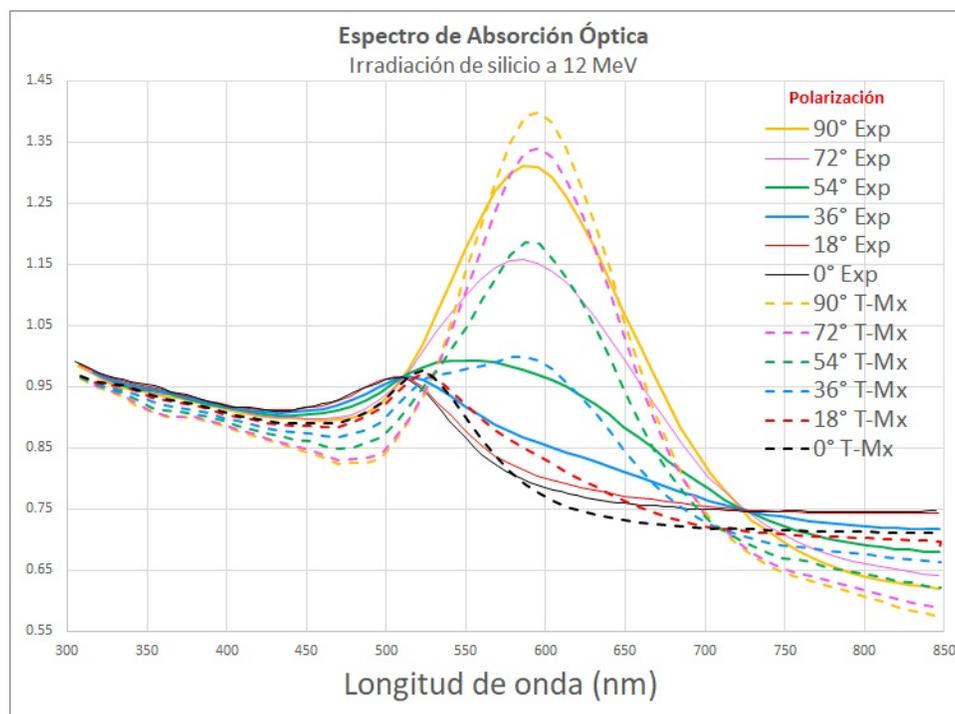
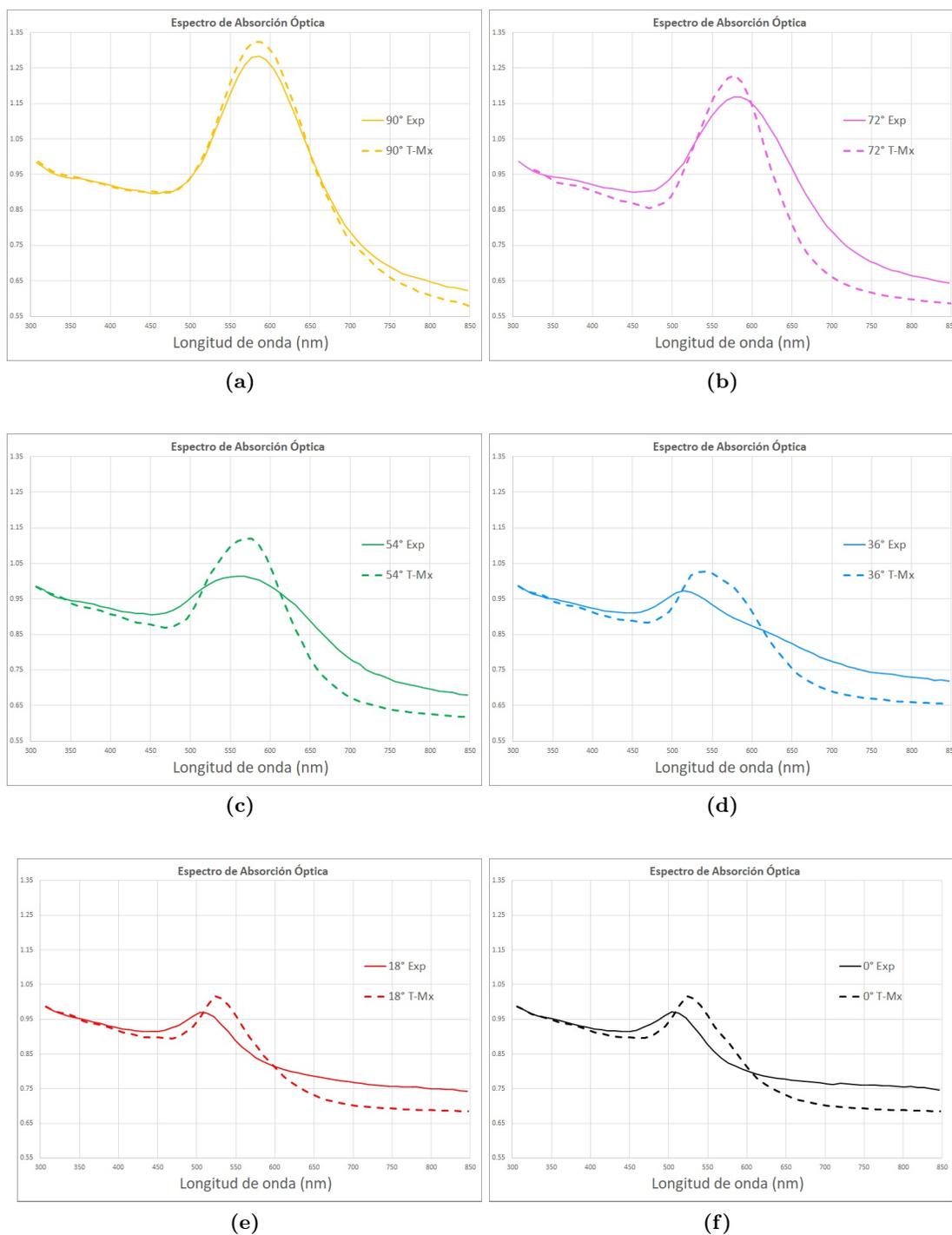
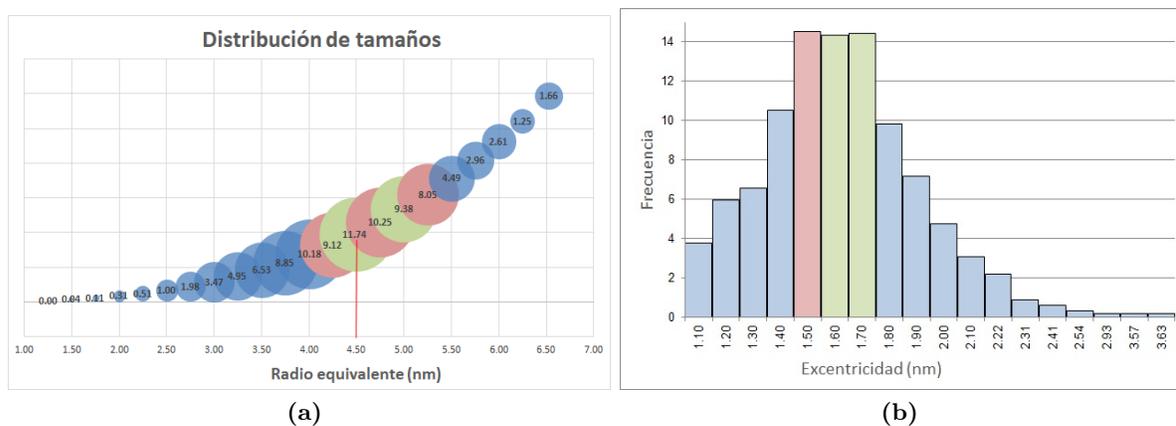


Figura 6.10: Tercera muestra. Partículas alargadas. Espectro de Absorción con diferentes polarizaciones de luz.



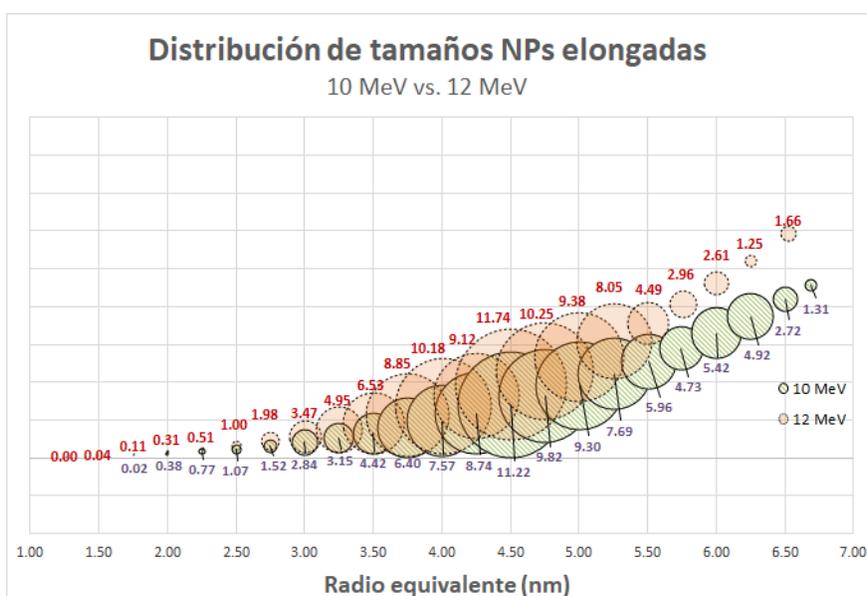
**Figura 6.11:** Tercera muestra. Partículas alargadas de oro. Comparativo del espectro de absorción experimental vs. código T-Matrix. a) 90° b) 72° c) 54° d) 36° e) 18° f) 0°.



**Figura 6.12:** Tercera muestra. Partículas esferoidales. Distribución de tamaños. a) Radio equivalente b) excentricidad.

| 12 MeV       |          |           |                 |            |             |                   |
|--------------|----------|-----------|-----------------|------------|-------------|-------------------|
| Polarización | FWHM Exp | FWHM T-Mx | diferencia FWHM | Lamnda Exp | Lamnda T-Mx | diferencia Lamnda |
| 90°          | 114      | 119       | 5               | 584        | 585         | 1                 |
| 72°          | 153      | 114       | -39             | 582        | 575         | -7                |
| 54°          | 122      | 105       | -17             | 562        | 571         | 9                 |
| 36°          | 45       | 81        | 36              | 513        | 540         | 27                |
| 18°          | 36       | 51        | 15              | 507        | 527         | 20                |
| 0°           | 37       | 51        | 14              | 508        | 525         | 17                |

**Figura 6.13:** FWHM y longitud de onda ( $\lambda$ ) del valor máximo de cada cresta de la figura 6.11.



**Figura 6.14:** Gráfica comparativa de la distribución de tamaños entre partículas alargadas de 10 MeV (burbujas de color verde) 6.7a contra partículas alargadas de 12 MeV (burbujas naranjas) 6.12a. El eje "y" representa la energía de irradiación, mientras que el **área de la burbuja** representa la frecuencia con la que se forman NPs de diferentes radios equivalentes de acuerdo a la coordenada del eje "x".

# Conclusiones

A lo largo de este proyecto, se exploró de forma teórica y práctica la física de plasmones superficiales localizados, considerando la interacción de nanopartículas metálicas de oro con una onda electromagnética dando lugar a la condición de resonancia.

Se obtuvieron nanopartículas esféricas metálicas embebidas en una matriz de sílice de alta pureza, sintetizadas por medio de implantación de iones de  $Au^{2+}$ , con energía de 2 MeV y con tratamientos térmicos específicos.

Después se logró modificar la forma de las NPs mediante la irradiación con iones de silicio  $Si^{3+}$  de alta energía: a 10 MeV y 12 MeV.

Se determinaron dos tipos de geometrías: esférica para las nanopartículas no irradiadas y esferoidales o elongadas para las partículas irradiadas. Se determinaron las geometrías de las nanopartículas en tres muestras a partir de sus espectros de absorción y sus micrografías realizadas a través de Microscopía Electrónica de Transmisión. El alargamiento coincidió con con la dirección de incidencia del haz de iones de silicio.

Sin embargo, se observó que no es posible obtener información precisa del grado de alargamiento, o de los tamaños de las partículas que componen las muestras, únicamente con los espectros de absorción. Los espectros de densidad óptica no representan de forma única a las NPs alargadas.

Se compararon los resultados experimentales con la simulación T-Matrix, desarrollada por la NASA, y fue posible asociar el espectro experimental de absorción resultante con el espectro simulado debido a que se implementaron las variables asociadas al estudio de NPs; de acuerdo a esto, se incluyeron en los parámetros de entrada del código T-Matrix, datos y estadísticos conocidos sobre el tamaño y la geometría promedio de las nanopartículas incrustadas de los tres sustratos. En las micrografías de las nanopartículas elongadas 6.4 y 6.9 se observó la diversidad de geometrías que coexisten en la misma muestra además de que las distribuciones no son homogéneas.

Aunque se obtuvo una muy buena aproximación para las nanopartículas de geometría esférica y para los espectros de absorción de las partículas elongadas con una polarización de  $90^\circ$ , los errores se atribuyen a no tener en cuenta la totalidad de las características físicas de las NPs de oro incrustadas en la matriz de sílice.

La estadística que se obtiene de las micrografías aún representa una frágil descripción de la población total de nanopartículas debido a que el número de nanopartículas que se pueden contar por cada micrografía no es representativo.

Sin embargo, los resultados indican que el método de T-Matrix del grupo de Mishchenko es bastante adecuado para la caracterización de nanopartículas de oro que se producen en el Instituto de Física de la U.N.A.M.

Finalmente podemos vislumbrar que los avances actuales del poder computacional y las técnicas de fabricación, serán explorados en la búsqueda de nuevas propiedades electromagnéticas sin precedentes.

Excepto por nuestra propia creatividad, y anhelo, es difícil imaginar algún factor fundamental que pueda limitar las capacidades de los metamateriales ópticos y como consecuencia que el ser humano logre controlar en su totalidad los flujos de luz.

---

# Apéndices



## Apéndice A

# Coordenadas Rotacionales

Estos sistemas de coordenadas tienen en común las superficies con simetría de rotación sobre el eje  $z$ .

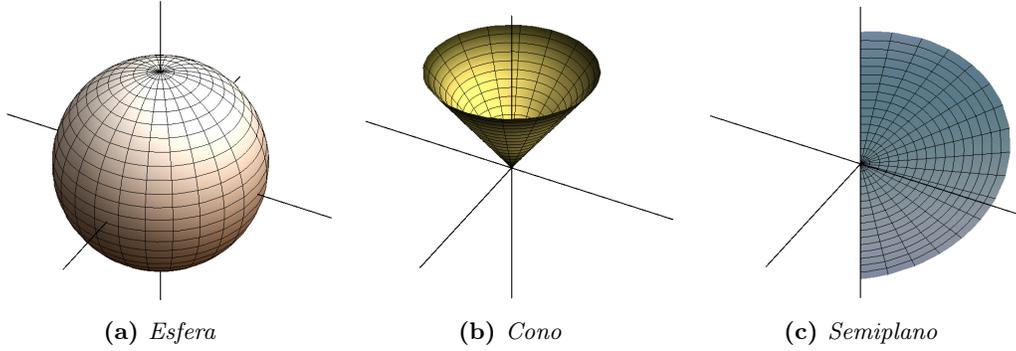
### A.1. Coordenadas Esféricas

Este sistema de coordenadas, junto con los sistemas rectangulares y cilíndricos circulares son los más conocidos. Este sistema es ampliamente utilizado en problemas donde se tiene simetría respecto a un punto, por ejemplo, las fuentes puntuales. La transformación de coordenadas esféricas  $(r, \theta, \varphi)$  a coordenadas rectangulares está definida por las siguientes relaciones

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \varphi \\y &= r \sin \theta \sin \varphi \\z &= r \cos \theta\end{aligned}\tag{A.1}$$

Donde  $r \in [0, \infty)$  es la coordenada radial,  $\theta \in [0, \pi]$  es la coordenada polar  $\varphi \in [0, 2\pi]$  es la coordenada azimutal.  $r$  está dado en unidades de longitud,  $\theta$  y  $\varphi$  son ángulos y son adimensionales. Los correspondientes factores de escala son:

$$\begin{aligned}h_r &= 1 \\h_\theta &= r \\h_\varphi &= r \sin \theta\end{aligned}\tag{A.2}$$

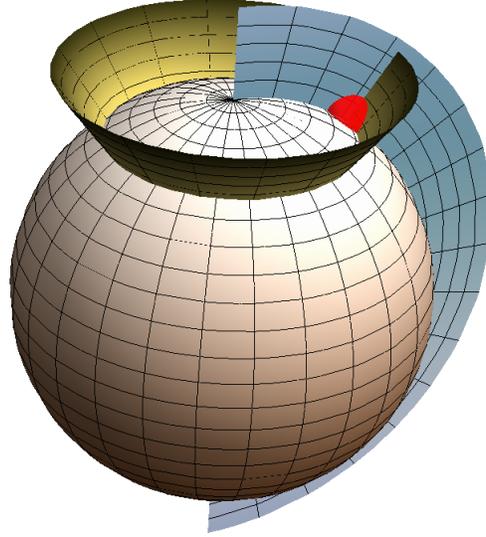


**Figura A.1:** Superficies correspondientes a las coordenadas esféricas.

La ecuación de Helmholtz para este sistema es:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial E}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial E}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 E}{\partial \varphi^2} + k^2 E = 0 \quad (\text{A.3})$$

En la figura A.1 se muestran las superficies que describen este sistema: a) para  $r$  constante tenemos esferas centradas en el origen, inicia en un punto cuando  $r = 0$  e incrementa su tamaño de acuerdo con el valor de  $r$ ; b) para  $\theta$  constante tenemos conos de revolución con vértice en el origen, con eje en el eje  $z$ , cuando  $\theta = 0$  tenemos una línea sobre la parte positiva del eje  $z$ , al incrementar  $\theta$  el valor del radio del cono comienza a incrementar, en otras palabras, el cono se abre, hasta formar un plano en el origen perpendicular al eje  $z$  cuando  $\theta = \frac{\pi}{2}$ , al continuar incrementando el valor de  $\theta$ , el radio del cono decrece, es decir, el cono se cierra, pero ahora hacia la parte negativa del eje  $z$ , hasta convertirse en una línea sobre la parte negativa del eje  $z$  cuando  $\theta = \pi$ ; y en c) para  $\varphi$  constante, tenemos medios planos verticales saliendo del eje  $z$ , girando sobre el eje  $z$  en dirección opuesta a las manecillas del reloj, de acuerdo al valor del ángulo  $\varphi$ , el contorno de este semiplano es circular. La intersección de las tres superficies la presentamos en la figura A.2, un error que ocurre al representar las superficies de este sistema coordenado es mostrar dos conos al mismo tiempo, asignando dos valores a  $\theta$  simultáneamente, y en realidad solo debe estar un cono que se abre y se cierra desde la parte positiva del eje  $z$  hasta la parte negativa de este mismo eje.



**Figura A.2:** *Sistema de coordenadas esféricas.*

## A.2. **Coordenadas Esferoidales Prolatas**

Este sistema tridimensional es generado por la rotación de una elipse bidimensional alrededor de su eje mayor. Las coordenadas esféricas prolatas son bastante importantes en física, principalmente por su utilidad en el tratamiento de problemas denominados «*doscentros*». Por ejemplo estos *dos-centros* podrían corresponder a los dos puntos focales de un elipsoide e hiperboloide de revolución [14]. Para transformar de coordenadas esféricas alargadas  $(\xi, \eta, \varphi)$  a coordenadas rectangulares  $(x, y, z)$ , tomando como eje de simetría el eje  $z$ , tenemos las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} x &= d \sinh \xi \sin \eta \cos \varphi \\ y &= d \sinh \xi \sin \eta \sin \varphi \\ z &= d \cosh \xi \cos \eta \end{aligned} \tag{A.4}$$

Donde, de manera equivalente al sistema esférico  $\xi \in [0, \infty)$  es la variable radial,  $\eta \in [0, \pi]$  es la variable polar y  $\theta \in [0, 2\pi]$  es la variable azimutal,  $d$  es la mitad de la distancia entre los puntos focales del sistema coincidiendo exactamente en el origen. Estas tres variables son adimensionales, las dimensiones son proporcionadas por la constante  $d$  y está en unidades de longitud. Los correspondientes factores de escala son:

$$\begin{aligned}
h_\xi &= d (\sinh^2 \xi + \sin^2 \eta)^{\frac{1}{2}} \\
h_\eta &= d (\sinh^2 \xi + \sin^2 \eta)^{\frac{1}{2}} \\
h_\varphi &= d \sinh \xi \sin \eta
\end{aligned} \tag{A.5}$$

Para este sistema, la ecuación de Helmholtz resulta:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\sinh \xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ \sinh \xi \frac{\partial E}{\partial \xi} \right] + \frac{1}{\sin \eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ \sin \eta \frac{\partial E}{\partial \eta} \right] \left( \frac{\sinh^2 \xi + \sin^2 \eta}{\sinh^2 \xi \sin^2 \eta} \right) \frac{\partial^2 E}{\partial^2 \varphi^2} + \\
k^2 d^2 (\sinh^2 \xi + \sin^2 \eta) E = 0
\end{aligned} \tag{A.6}$$

Sin embargo existe otra forma más conveniente de representar las coordenadas esferoidales alargadas, esto es: haciendo el cambio de variable,  $\xi \Rightarrow \cosh \xi$  y  $\eta \Rightarrow \cosh \eta$ , resulta:

$$\begin{aligned}
x &= d (\xi^2 - 1)^{\frac{1}{2}} (1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}} \cos \varphi \\
y &= d (\xi^2 - 1)^{\frac{1}{2}} (1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}} \sin \varphi \\
z &= d \xi \eta
\end{aligned} \tag{A.7}$$

Con estos nuevos valores:  $\xi \in [1, \infty)$ ,  $\eta \in (-1; 1)$  y  $\varphi \in [0, 2\pi)$ . Las superficies permanecen sin cambios.

Los correspondientes factores de escala para esta representación son:

$$\begin{aligned}
h_\xi &= d \left( \frac{\xi^2 - \eta^2}{\xi^2 - 1} \right)^{\frac{1}{2}} \\
h_\eta &= d \left( \frac{\xi^2 - \eta^2}{1 - \eta^2} \right)^{\frac{1}{2}} \\
h_\varphi &= d [(\xi^2 - 1) (1 - \eta^2)]^{\frac{1}{2}}
\end{aligned} \tag{A.8}$$


---

Con los cambios anteriores, la ecuación de Helmholtz es:

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{\partial E}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{\partial E}{\partial \eta} \right] + \frac{(\xi^2 - \eta^2)}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2 E}{\partial \varphi^2} + k^2 d^2 (\xi^2 - \eta^2) E = 0 \quad (\text{A.9})$$

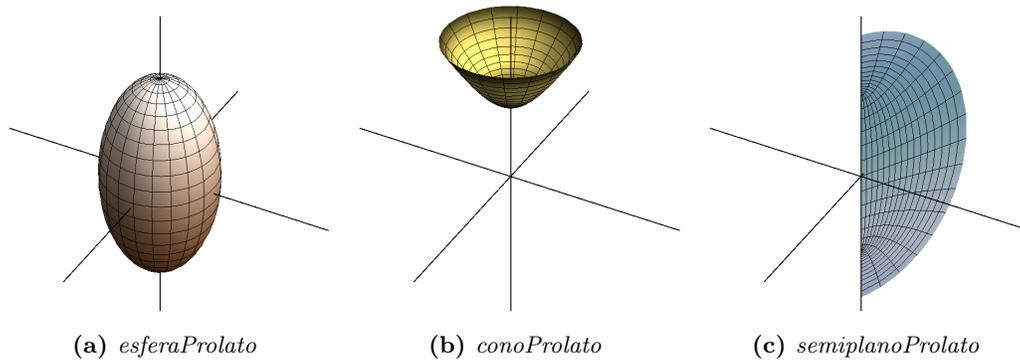
Este sistema, es descrito por las siguientes superficies que podemos observar en la figura A.3: *a)* Para  $\xi$  constante, un esferoide con eje mayor a lo largo del eje  $z$ . Es importante recordar que este esferoide es un elipsoide de revolución, cuando  $\xi = 0$  es una línea que conecta los dos puntos focales, de acuerdo al incremento en los valores de  $\xi$ , la superficie toma la forma del esferoide y crece de acuerdo a estos valores, pero permanecen fijos los puntos focales; en *b)* para  $\eta$  constante, tenemos un cono hiperbólico de revolución, cuando  $\eta = 0$  solo es una línea en la parte positiva del eje  $z$  iniciando en el foco, al incrementar su valor el cono hiperbólico se forma y se va abriendo cada vez más a la vez que se desplaza hacia el origen hasta formar un plano en este punto perpendicular el eje  $z$  cuando  $\eta = \pi/2$ , al continuar incrementando su valor, este toma nuevamente la forma de cono hiperbólico, pero ahora en la parte negativa del eje  $z$ , se va cerrando hasta hacerlo completamente, formando una línea en el eje negativo  $z$ , iniciando en  $z = -d$  cuando  $\eta = \pi$ ; finalmente *c)* para  $\varphi$  constante, se tiene un medio plano a través del eje  $z$ , girando sobre este eje de acuerdo al valor del ángulo  $\varphi$ . En la figura A.4 podemos ver las tres superficies simultaneamente, resaltando el único punto de intersección.

Es importante mencionar que si suponemos un caso extremo, donde la distancia interfocal se va colapsando y ambos focos se reducen a uno solo, la simetría cambiará de esferoidal a esférica, es decir, tendremos el sistema de coordenadas esféricas.

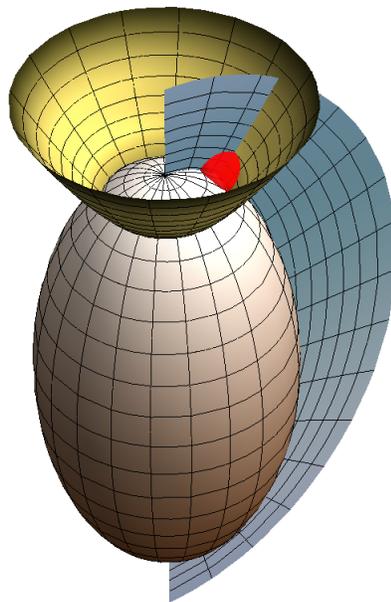
### A.3. Separabilidad de la ecuación tridimensional de Helmholtz

A continuación se obtienen la familia completa de ecuaciones diferenciales ordinarias en la cuales la ecuación de Helmholtz es separable.

En la **sección 4.1** se llevó a cabo la separación de variables de la ecuación de Helmholtz; empleando la técnica tradicional se mostraron las operaciones algebraicas que conllevan a la separación de esta ecuación diferencial parcial.



**Figura A.3:** Superficies de las coordenadas esferoidales prolatas. a)  $\xi$  constante, b)  $\eta$  constante y c)  $\varphi$  constante.



**Figura A.4:** Sistema de coordenadas esferoidales prolatas

Al llevar a cabo la separación se busca en todo momento que las ecuaciones resultantes sean apropiadas para la representación de ondas viajeras.

En el método de separación de variables lo que se busca es transformar el problema de resolver una ecuación diferencial parcial de tres variables a resolver el problema de tres ecuaciones diferenciales ordinarias, una para cada variable. En algunos casos, aplicando esta técnica, a la ecuación de Helmholtz en sus diferentes sistemas de coordenadas es algebraicamente directo, pero en algunos se requiere de cambios de variable que no son triviales.

### Separación de variables

La técnica utilizada comúnmente para encontrar la solución de la ecuación tridimensional de Helmholtz, es *Separación de variables*, es decir, la ecuación diferencial parcial con  $n$  variables independientes es separada en  $n$  ecuaciones diferenciales ordinarias. Cada separación introduce una constante, denominada *constante de separación*, de esta manera, si se tienen  $n$  variables, se pueden introducir  $n - 1$  constantes [14, 11].

El proceso tradicional de separación de variables, consiste en proponer que la solución es una función de las tres variables independientes, como el producto de tres funciones, una función para cada variable. Esta propuesta de solución es sustituida dentro de la ecuación diferencial, se llevan a cabo las derivadas, y posteriormente se divide toda la ecuación entre la solución propuesta.

Más tarde, se busca a través de operaciones algebraicas, que de un lado de la igualdad se pueda tener una parte de la ecuación que sólo contenga una de las variables y en el otro lado los términos con el resto de las variables.

Una vez que se tiene lo anterior, ambos lados de la ecuación son independientes, y posteriormente se puede proponer que son iguales a una constante, denominada constante de separación, de esta manera, se tiene que repetir el proceso de separación con el lado de la ecuación que contiene las dos variables restantes, y así se obtienen las tres ecuaciones diferenciales ordinarias. Este proceso se repite para los dos sistemas de coordenadas que se presentan en esta tesis.

### Coordenadas Esféricas $(r, \theta, \varphi)$

La ecuación de Helmholtz en coordenadas esféricas es la que se presentó en A.10:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial E}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial E}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 E}{\partial \varphi^2} + k^2 E = 0 \quad (\text{A.10})$$

Con el fin de aplicar separación de variables se sugiere la solución:

$$E(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (\text{A.11})$$

La cual se sustituye en la ecuación anterior y se desarrollan las derivadas:

$$\frac{1}{r^2} \left[ \Theta\Phi \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} R\Phi \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + R\Theta \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} \right] + k^2 R\Theta\Phi = 0 \quad (\text{A.12})$$

Ahora se divide entre  $R\Theta\Phi$  y se expande la ecuación:

$$\frac{1}{r^2 R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{r^2 \Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{r^2 \Phi \sin^2 \theta} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + k^2 = 0 \quad (\text{A.13})$$

Después multiplicamos por  $r^2 \sin^2 \theta$  para obtener:

$$r^2 \sin^2 \theta \left[ \frac{1}{r^2 R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{r^2 \Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + k^2 \right] = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} \quad (\text{A.14})$$

Como el diferencial de la derecha no depende de  $r$  o  $\theta$ , podemos igualar a la constante  $m^2$ , luego tomando el lado derecho de la igualdad, se tiene:

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m^2\Phi \quad (\text{A.15})$$

El lado izquierdo de la igualdad se escribe como:

$$\frac{1}{r^2 R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{r^2 \Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + k^2 = \frac{m^2}{r^2 \sin^2 \theta} \quad (\text{A.16})$$

Multiplicando por  $r^2$  y ordenando los términos:

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + k^2 r^2 = -\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \quad (\text{A.17})$$

Ahora las variables se encuentran separadas. A continuación se iguala a la constante  $n(n+1)$ . De el lado derecho de esta igualdad tenemos:

$$-\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m^2}{\sin^2 \theta} = n(n+1) \quad (\text{A.18})$$

$$-\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta n(n+1) \Theta = 0 \quad (\text{A.19})$$

Esta ecuación diferencial ordinaria es la ecuación asociada de Legendre. Tomando el lado izquierdo de la ecuación A.17:

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + k^2 r^2 &= n(n+1) \\ \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) &= n(n+1) R - k^2 r^2 R \\ \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) &= r^2 \left[ \frac{n(n+1) R}{r^2} - k^2 R \right] \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + [k^2 r^2 - n(n+1)] R = 0 \quad (\text{A.21})$$

La ecuación A.21 es conocida como *ecuación esférica de Bessel*. Entonces el conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias es:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + [k^2 r^2 - n(n+1)] R &= 0 \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta + n(n+1) \Theta &= 0 \\ \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m^2 \Phi &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

### Coordenadas Esferoidales Prolatas $(\xi, \eta, \varphi)$

La forma algebraica de la ecuación de Helmholtz para las coordenadas esferoidales prolatas es la que se obtuvo en A.23:

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{\partial E}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{\partial E}{\partial \eta} \right] + \frac{(\xi^2 - \eta^2)}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2 E}{\partial \varphi^2} + k^2 d^2 (\xi^2 - \eta^2) E = 0 \quad (\text{A.23})$$

Para resolver la ecuación diferencial, se propone una solución parecida a la anterior pero con las nuevas coordenadas de la forma  $E(\xi, \eta, \varphi) = R(\xi)\Theta(\eta)\Phi(\varphi)$  que al reemplazar en la ecuación anterior, se encuentra que:

$$\begin{aligned} \Theta \Phi \frac{d}{d\xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{dR}{d\xi} \right] + R \Phi \frac{d}{d\eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{d\Theta}{d\eta} \right] \\ + \frac{R \Theta (\xi^2 - \eta^2)}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + k^2 d^2 (\xi^2 - \eta^2) R \Theta \Phi = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Ahora se divide entre  $R\Theta\Phi$ :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{R} \frac{d}{d\xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{dR}{d\xi} \right] + \frac{1}{\Theta} \frac{d}{d\eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{d\Theta}{d\eta} \right] \\ & + \frac{1}{\Phi} \frac{(\xi^2 - \eta^2)}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + k^2 d^2 (\xi^2 - \eta^2) = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

Se multiplica por  $\frac{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}{(\xi^2-\eta^2)}$  y al reacomodar los términos:

$$\begin{aligned} & \frac{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}{(\xi^2 - \eta^2) R} \frac{d}{d\xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{dR}{d\xi} \right] + \frac{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}{(\xi^2 - \eta^2) \Theta} \frac{d}{d\eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{d\Theta}{d\eta} \right] \\ & + k^2 d^2 (\xi^2 - 1)(1 - \eta^2) = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

Nuevamente el término del lado derecho de la igualdad depende solo de  $\varphi$ , así que se puede igualar la expresión a la constante  $m^2$  y se obtiene:

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = m^2 \quad (\text{A.27})$$

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m^2\Phi = 0 \quad (\text{A.28})$$

$$\begin{aligned} & \frac{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}{(\xi^2 - \eta^2) R} \frac{d}{d\xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{dR}{d\xi} \right] + \frac{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}{(\xi^2 - \eta^2) \Theta} \frac{d}{d\eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{d\Theta}{d\eta} \right] \\ & + k^2 d^2 (\xi^2 - 1)(1 - \eta^2) = m^2 \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

Para separar las funciones se multiplica por  $\frac{(\xi^2 - \eta^2)}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}$  y al reacomodar los términos:

$$\frac{1}{R} \frac{d}{d\xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{dR}{d\xi} \right] + \frac{1}{\Theta} \frac{d}{d\eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{d\Theta}{d\eta} \right] + k^2 d^2 (\xi^2 - \eta^2) = \frac{m^2 (\xi^2 - \eta^2)}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \quad (\text{A.30})$$

El término de la derecha es:

$$\frac{m^2 (\xi^2 - \eta^2)}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} = \frac{m^2}{(1 - \eta^2)} + \frac{m^2}{(\xi^2 - 1)} \quad (\text{A.31})$$

Al reacomodar la ecuación A.32, queda los siguiente:

$$\frac{1}{R} \frac{d}{d\xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{dR}{d\xi} \right] + k^2 d^2 \xi^2 - \frac{m^2}{(\xi^2 - 1)} = -\frac{1}{\Theta} \frac{d}{d\eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{d\Theta}{d\eta} \right] + \frac{m^2}{(1 - \eta^2)} + k^2 d^2 \eta^2 \quad (\text{A.32})$$

Ahora las variables se encuentran separadas, entonces el término de la izquierda se puede igualar a la constante  $a_{n,m}$ :

$$\frac{1}{R} \frac{d}{d\xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{dR}{d\xi} \right] + k^2 d^2 \xi^2 - \frac{m^2}{(\xi^2 - 1)} = a_{n,m} \quad (\text{A.33})$$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{d\xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{dR}{d\xi} \right] = a_{n,m} - k^2 d^2 \xi^2 + \frac{m^2}{(\xi^2 - 1)} \quad (\text{A.34})$$

$$\frac{d}{d\xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{dR}{d\xi} \right] - \left( a_{n,m} - k^2 d^2 \xi^2 + \frac{m^2}{(\xi^2 - 1)} \right) R = 0 \quad (\text{A.35})$$

Y para el término de la derecha de la ecuación A.32

$$-\frac{1}{\Theta} \frac{d}{d\eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{d\Theta}{d\eta} \right] + \frac{m^2}{(1 - \eta^2)} + k^2 d^2 \eta^2 = a_{n,m} \quad (\text{A.36})$$

$$\frac{1}{\Theta} \frac{d}{d\eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{d\Theta}{d\eta} \right] = -a_{n,m} + k^2 d^2 \eta^2 + \frac{m^2}{(1 - \eta^2)} \quad (\text{A.37})$$

$$\frac{d}{d\eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{d\Theta}{d\eta} \right] + \left( a_{n,m} + k^2 d^2 \eta^2 + \frac{m^2}{(1 - \eta^2)} \right) \Theta = 0 \quad (\text{A.38})$$

Finalmente se realizan las derivadas y de esta manera se obtiene el conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias:

$$\begin{aligned} (\xi^2 - 1) \frac{d^2 R}{d\xi^2} + 2\xi \frac{dR}{d\xi} - \left( a_{n,m} - k^2 d^2 \xi^2 + \frac{m^2}{(\xi^2 - 1)} \right) R &= 0 \\ (1 - \eta^2) \frac{d^2 \Theta}{d\eta^2} - 2\eta \frac{d\Theta}{d\eta} + \left( a_{n,m} - k^2 d^2 \eta^2 - \frac{m^2}{(1 - \eta^2)} \right) \Theta &= 0 \\ \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m^2 \Phi &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$



## Apéndice B

# Condición de radiación de Sommerfeld

La condición de radiación, gobierna el comportamiento de los campos a grandes distancias y está basado en el principio de causalidad.

Si se quiere mostrar que una solución de la ecuación de Helmholtz, se puede representar una onda propagante, la condición de desvanecimiento en el infinito por si sola no es suficiente. Por lo tanto, si se tiene un problema óptico en el cual las fuentes están en el dominio finito (con una distribución discreta o continua), y la cual puede ser resuelta para un número de onda  $\mathbf{k}$  dado, siempre se puede agregar una función  $\mathbf{E}_0$  a la solución. Por lo tanto los problemas de oscilación (en contraste con los problemas de potencial) no son únicamente determinados por las fuentes en el dominio finito.

Por esta razón, es necesario considerar una condición más rigurosa al infinito, esta es la condición de radiación. Sommerfeld [38] escribió textualmente la *condición de radiación*: "las fuentes deben ser fuentes, no huecos, de energía. La energía que es radiada de una fuente debe desvanecerse en el infinito; la energía no debe ser radiada desde el infinito en las singularidades del campo, las ondas planas son excluidas ya que para ellas incluso con la condición  $\mathbf{E} = 0$  no se lleva a cabo en el infinito. Esta condición es representada por la siguiente ecuación:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r \left( \frac{\partial u}{\partial r} + iku \right) = 0 \quad (\text{B.1})$$

Esta se le llama en general condición de radiación y se aplicará a todos los problemas ópticos, acústicos y electrodinámicos de oscilación que se generan por las fuentes en el dominio finito. Para el caso de un número arbitrario de dimensiones  $h$ , la condición toma la forma general:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r^{\frac{h-1}{2}} \left( \frac{\partial u}{\partial r} + iku \right) = 0 \quad (\text{B.2})$$

Desde el punto de vista físico, se pueden considerar dos valores para  $h$ ,  $h = 2$  para las coordenadas clasificadas como cilíndricas y  $h = 3$  para el resto de las coordenadas.

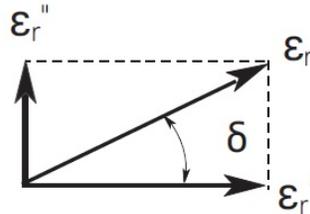
Para cada sistema de coordenadas, únicamente una de las coordenadas variables es la que va a satisfacer la condición de Sommerfeld, y esta es la coordenada radial para la cual su límite superior es infinito.

---

## Apéndice C

# Función dieléctrica compleja

La constante dieléctrica compleja también es conocida como la constante dieléctrica compleja ó permitividad y se representa en un diagrama vectorial como en la figura C.1; la componente real y la componente imaginaria están desfasadas  $90^\circ$ . El eje imaginario ( $\epsilon_r''$ ) forma un ángulo  $\delta$  con el eje real ( $\epsilon_r'$ ). La *pérdida relativa* de un material es la relación entre la pérdida de energía y la energía almacenada.



**Figura C.1:** *Función Dieléctrica Compleja*

Por otra parte, la constante dieléctrica de un medio material depende de su susceptibilidad eléctrica  $\chi$ , a través de la relación  $\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi)$ , y que  $\chi$  no es mas que la relación entre la polarización y el campo eléctrico:  $\mathbf{P} = \epsilon_0\chi\mathbf{E}$ . Dado que la relación entre campo eléctrico y polarización es lineal, las partes real e imaginaria de la susceptibilidad eléctrica, y por lo tanto de la constante dieléctrica, no son independientes entre sí, sino que están relacionadas a través de las relaciones de Kramers-Krönig:

$$\epsilon'(\omega) - 1 = \frac{1}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{C.1})$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' [\epsilon'(\omega') - 1]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{C.2})$$

Esto significa que, en muchos casos, basta con medir uno de los parámetros ópticos de un material en un rango espectral suficientemente amplio, y a través de las ecuaciones C.1 y C.2, se pueden determinar los demás.

---

## Apéndice D

### Líneas principales del código T-Matrix

El programa principal escrito por Michael I. Mishchenko y Larry D. Travis cuenta con 2074 líneas de código. El nombre del archivo es *ampld.lp.f*, el cual se encuentra disponible en internet en el siguiente link: Proyecto T-Matrix. Para conocer a detalle el trabajo de ambos, se puede ingresar a la siguiente liga: [https://www.giss.nasa.gov/staff/mmishchenko/t\\_matrix.html](https://www.giss.nasa.gov/staff/mmishchenko/t_matrix.html).

#### Parámetros de Entrada

**AXI** - Radio equivalente de la esfera.  
**RAT** - Tamaño de la partícula en términos del radio.  
**LAM** - Longitud de onda de luz incidente.  
**MRR** y **MRI**: partes reales e imaginarias del índice de refracción.  
**EPS**: Forma de las partículas.  
> 1 esferoides oblatos.  
< 1 esferoides prolatos.

#### Parámetros de Salida

Elementos de la **matriz de amplitud** 2x2  
Elementos de la **matriz de fase** 4x4  
Elementos de la **matriz de dispersión**,  $F_{ij}(\Theta)$ .  
**CEXT** y **CSCA** - sección transversal de extinción y dispersión.



## Apéndice E

# Expansión en series del campo electromagnético

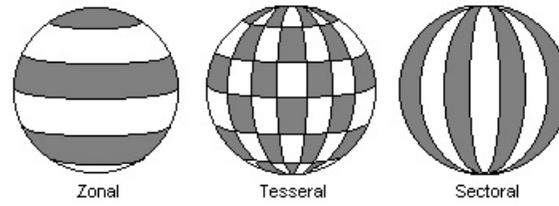
El método general está basado en la linealidad de las ecuaciones de Maxwell, las cuales se pueden representar como una expansión de series del campo electromagnético que incide sobre un objeto y la expansión de series del campo electromagnético dispersado por el mismo, usando funciones de onda esféricas [3].

En las simulaciones de propagación electromagnética, los coeficientes de expansión del campo incidente y los coeficientes de expansión del campo dispersado son asociados, a partir de la ecuación de Helmholtz, por una matriz infinita. A esta matriz de transición infinita se le denomina T-matrix, y las propiedades electromagnéticas de dispersión de un objeto se encuentran completamente descritas por ésta.

En el método de la matriz de transición, T-Matrix, se representa el campo electromagnético incidente  $\mathbf{E}^{inc}(\mathbf{r})$ , y el campo electromagnético dispersado  $\mathbf{E}^{sca}(\mathbf{r})$ , como la variación espacial de un conjunto ortogonal de soluciones de la ecuación de Laplace en coordenadas esféricas. Es decir, ya que la ecuación de Laplace es una ecuación diferencial de segundo orden que pone rigurosas restricciones a la función de onda  $\phi(x, y, z)$ , entonces,  $\phi$  puede ser escrita como el producto de una función de  $r$ ,  $R(r)$ , y una función de los ángulos  $\theta$  y  $\psi$ ,  $\Theta(\theta, \psi)$ . De esta manera  $\phi$  queda expresada como el producto de ambas funciones:

$$\phi = R(r)\Theta(\theta, \psi) \tag{E.1}$$

A la función  $\Theta$  se le llama armónico esférico o armónico de superficie ya que está relacionada solamente con los ángulos, figura E.1. Además,  $\Theta$  es un producto de una función



**Figura E.1:** Clasificación de los de armónicos esféricos por su dependencia con la latitud y la longitud.

de  $\theta$  llamada polinomio asociado de Legendre, y una función de  $\psi$  que es exponencial:

$$\Theta_l^m(\theta, \varphi) = N e^{im\varphi} P_l^m(\cos\theta) \quad (\text{E.2})$$

Donde  $\Theta_l^m$  se llama función armónica esférica de grado  $l$  y orden  $m$ ,  $P_l^m$  es el polinomio asociado de Legendre,  $N$  es una constante de normalización, mientras que  $\theta$  y  $\varphi$  representan las variables angulares (el ángulo azimutal o colatitud y el ángulo polar o longitud, respectivamente).

# Bibliografía

1. W. Castleman, K. H. Bowen. Clusters: Structure, Energetics, and Dynamics of Intermediate States of Matter, *Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996), pp 12911-12944.
2. F. Baletto, R. Ferrando, Structural properties of nanoclusters, *Reviews of Modern Physics*, 77 (2005), pp 371-423.
3. <http://www.ifuap.buap.mx/upal/assets/book-6.pdf>
4. R.F. Hhaglund Jr., H. C. Mogul, R. A. Weeks and R. A. Zuhr, Changes in the refractive index of fused silica due to implantation of transition-metal ions, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 130 (1991) 326-331.
5. C. Sagui, D. O’Gorman and M. Grant, Nucleation and growth: Decay of metastable state, *Phys. Rev. E* (1997) R21.
6. A. Miotello, G. De Marchi, G. Mattei, P. Mazzoldi and C. Sada, Clustering of gold atoms in ion-implanted silica after thermal annealing in different atmospheres, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 075409.
7. G. De Marchi, G. Mattei, P. Mazzoldi, C. Sada and A. Miotello, Two stages in the kinetics of gold cluster growth in ion-implanted silica during isothermal annealing in oxidizing atmosphere, *J. Appl. Phys.* 92. (2002) 4249
8. G.W. Arnold, G.B. Krefft, C.B. Norris, Atomic displacement and ionization effects on the optical absorption and structural properties of ion-implanted Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *Appl. Phys. Lett.* 25 (1974) 540.
9. <http://www.iupac.org/goldbook/A00102.pdf>
10. <http://www.iupac.org/goldbook/A00446.pdf>
11. B. A. Howard, D. Fainstein and G. R. Kotler, Diffusion-Limited Phase Transformations: A Comparison and Critical Evaluation of the Mathematical Approximations, *Journal of Applied Physics*, 41 (1970) 326-331.

12. Jean Philibert, Atom movements-Diffusion and mass transport in solids, Les Éditions de physique 1991.
  13. John D. Jackson, Classical Electrodynamics, Third Edition, John Wiley and sons, 1999.
  14. J. A. Stratton, Electromagnetic Theory, " First Edition, McGraw Hill, New York, 1941.
  15. P. M. Morse and H. Feshback, Methods of Theoretical Physics, McGraw-Hill, New York, 1953.
  16. K. Volke Sepulveda and E. Ley Koo, General construction and connections of vector propagation invariant optical fields: TE and TM modes and polarization states, J. Opt A: Pure Apl. Opt., Vol. 8, No 10, 867-877, 2006.
  17. D. Sarkar and N. J. Halas, General vector basis functions solution of Maxwell's equations, Physical Review E. , Vol. 56, No 1, 1102-1112, 1997.
  18. Z. Bouchal and Olivik, Non-diffractive vector Bessel beams, J. Mod. Optics., Vol. 42 (8), 1555-1566, 1995.
  19. G. Mie: Beitrage zur Optik truber Medien speziell kolloidaler Metallosungen, Ann. Phys. 25, 377 (1908).
  20. U. Kreibig, M. Vollmer: Optical Properties of Metal Clusters, Springer, Berlin (1995).
  21. C. F. Bohren, D. R. Huffman: Absorption and Scattering of Light by Small Particles, Wiley, New York (1983)
  22. L. Tonks: Plasma-Electron Resonance, Plasma Resonance and Plasma Shape, Phys. Rev. 38, 1219 (1931).
  23. F. Wooten: Optical Properties of Solids, Academic Press, INC, San Diego (1972).
  24. A. Einstein: On the Quantum Mechanics of Radiation, Phys. Zeit. 18, 121 (1917).
  25. J. W. S. Rayleigh: On the Light from the Sky, its Polarization and Colour, Phil. Mag. 41, 274 (1871).
  26. T. Vartanyan, J. Bosbach, F. Stietz, F. Trager: Theory of Spectral Hole Burning for the Study of Ultrafast Electron Dynamics in Metal Nanoparticles, Appl. Phys. B 73, 291 (2001).
  27. M. Planck: On the Law of Distribution of Energy in the Normal Spectrum, Ann. Phys. 4, 561 (1901).
  28. A. Einstein: Concerning an Heuristic Point of View Toward the Emission and Transformation of Light, Ann. Phys. 17, 132 (1905).
-

- 
29. A. Einstein: On the Quantum Mechanics of Radiation, *Phys. Zeit.* 18, 121 (1917).
  30. I. Grigoriev, E. Meilikhov: *Handbook of Physical Quantities*, CRC Press, Boca Raton, Florida (1997).
  31. S. Link, M. A. El-Sayed: Optical Properties and Ultrafast Dynamics of Metallic Nanocrystals, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 54, 331 (2003).
  32. F. Wooten: *Optical Properties of Solids*, Academic Press, INC, San Diego (1972).
  33. R. B. Laughlin: Optical Absorption Edge of SiO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B* 22, 3021 (1980).
  34. H. Ehrenreich, H. R. Philipp: Optical Properties of Ag and Cu, *Phys. Rev.* 128, 1622 (1962).
  35. B. R. Cooper, H. Ehrenreich, H. R. Philipp: Optical Properties of Noble Metals II, *Phys. Rev.* 138, A494 (1965).
  36. J. M. Ziman: *Principles of Theory of Solids*, Cambridge University Press, Cambridge (1972).
  37. F. Stietz, J. Bosbach, T. Wenzel, T. Vartanyan, A. Goldmann, F. Träger: Decay Times of Surface Plasmon Excitation in Metal Nanoparticles Determined by Persistent Spectral Hole Burning, *Phys. Rev. Lett.* 84, 5644 (2000).
  38. M. Kerker, D.-S. Wang, H. Chew: Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) by Molecules Adsorbed at Spherical Particles, *App. Opt.* 19, 4159 (1980).
  39. M. Faraday: On the Relation of Gold and Other Metals to Light, *Phil. Trans. S.*, Vol. 147 (1857), pp. 145-181.
  40. A. Penttilä and K. Lumme, *Proceedings of The Tenth Conference on Electromagnetic Light Scattering*, 2007; available electronically at <http://www.ichmt.org/upcoming-meetings/ELS-X-07/Extended%20Abstracts/Penttila.pdf>
  41. M. I. Mishchenko, Calculation of the Amplitude Matrix for a Nonspherical Particle in a Fixed Orientation, *Applied Optics* 39 (2000) 1026-1031.
  42. C. D'Orleans, Anisotropy of Co nanoparticles induced by swift heavy ions, *Physical Reviews B*, 67 (2003) 220101.
  43. H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*. Dover Publications, New York, 1981, ISBN 978-0486642284.
  44. Waterman, P.C., *Phys. Rev. D*, 1971, 3, 825D839.
  45. V. K. Arora and R. L. Peterson, *Phys. Rev. B* 12, 2285 (1975).
-

46. W.W. Hansen, Phys. Rev. 47, 139 (1935).
  47. Barber, P. W. and Hill, S. C., Light Scattering by Particles: Computational Methods. World Scientific, Singapore, 1990.
  48. T. Wriedt, in Mie Theory 1908-8008, ed by W. Hergert, T. Wriedt, Universitat Bremen. Bremen, 2008, pp. 17-21.
  49. C.D. Cantrell, Numerical methods for the accurate calculation of spherical Bessel Functions and the Location of Mie Resonances. Center for Applied Optics, University of Texas at Dallas, Richardson, TX 75083-0688, 1988.
  50. Pelletron Accelerators, Ion Beam Systems, National Electrostatics Corp., Middleton, Wisc. <https://www.pelletron.com/wp-content/uploads/2016/09/COMPLETE-IBA-SYSTEM-Handout.pdf>
  51. Kelly K. L., Coronado E., Zhao L. L. and Schatz G. C., The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment, J. Phys. Chem. B107 (3), 668-677 (2003).
-