

00362
16



posgrado en ciencias físicas
u n a m

**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**



**Propiedades ópticas de nanopartículas
con formas arbitrarias**

T E S I S
Q U E P R E S E N T A :

FIS. IVAN ORENCIO SOSA PEREZ

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)**

**DIRECTORES DE TESIS:
DR. RUBEN G. BARRERA PEREZ
DR. A. CECILIA NOGUEZ GARRIDO**

ENERO 2003

1

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

**TESIS
CON
FALLA DE
ORIGEN**



posgrado en ciencias físicas
u n a m

OFICIO: PCF/310/2002
ASUNTO: Designación de jurado

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIÉRREZ
DIRECTOR GENERAL DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
P R E S E N T E

At'n: Biol. Francisco Javier Incera Ugaldé
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado

El Comité Académico del Posgrado en Ciencias Físicas en su sesión del 19 de noviembre del presente ha designado como Jurado del alumno IVÁN ORENCIO SOSA PÉREZ con número de cuenta 9251820-9 y número de expediente 3981263, para dictaminar si el trabajo desarrollado como tesis titulado: "Propiedades ópticas de nanopartículas con formas arbitrarias", dirigido por los Doctores Rubén Gerardo Barrera Pérez y Ana Cecilia Noguez Garrido, tiene los méritos para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA) conforme al plan de estudios 4009.

Titular:	D. Ignacio Luis Garzón Sosa
Secretario:	D. Neil Charles Bruce Davidson
Vocal:	Dra. Ana Cecilia Noguez Garrido
Suplente:	D. Víctor Manuel Romero Rochín
Suplente:	D. Rubén Gerardo Barrera Pérez

Atentamente,
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., a 25 de noviembre de 2002.
La Coordinadora del Posgrado en Ciencias Físicas

Dra. Rocio Jauregui Renaud

c.c.p.- Cada miembro del sínodo
c.c.p.- Interesado.
c.c.p.- Expediente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A la Amistad.

A mi madre María Consuelo Pérez Arenales.

A mi traviesa hermanita Linda.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Agradecimientos

A los amigos con los que he compartido la vida y que de una u otra manera han estado junto a mí. A todos los que de múltiples maneras hicieron posible esta tesis, un abrazo a cada uno de ustedes.

Al pueblo Tzotuhil, a nuestro Tata Rilaj Man, al volcán guardián del Trueno en el Agua.
Meltiox.

A mis asesores: la Dra. Cecilia Noguez y el Dr. Rubén Barrera. A los miembros del jurado: El Dr. Ignacio Garzón, el Dr. Niel Bruce y el Dr. Víctor Romero.

También me gustaría agradecer el apoyo económico proporcionado por DGAPA-UNAM, CONACyT y el Centro de Investigación en Polímeros (CIP), durante las primeras etapas de la elaboración de este trabajo. Especialmente me gustaría agradecer a la fundación "Amigos de Iván" sin la cual esta tesis no existiría.

4

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Propiedades ópticas de nanopartículas con formas arbitrarias

Tesis que presenta
Fis. Iván Orencio Sosa Pérez
para obtener el grado de
Maestro en Ciencias (Física)

Directores de tesis:

Dr. Rubén G. Barrera Pérez y Dra. A. Cecilia Noguez Garrido

Enero de 2003

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Índice general

1. Introducción.	4
2. Esparsimiento de luz: formalismos teóricos	10
2.1. Introducción	10
2.2. Formulación general del problema.	13
2.2.1. La matriz de amplitud de dispersión.	15
2.2.2. Extinción, dispersión y absorción.	17
2.2.3. Secciones eficaces y eficiencias.	20
2.3. Teoría de Mie.	23
2.3.1. Solución de las ecuaciones de onda vectoriales y obtención del campo dispersado.	23
2.3.2. Coeficientes de dispersión y sección eficaz de dispersión.	25
2.4. Partículas pequeñas comparadas con λ y partículas no esféricas.	26
2.4.1. Una esfera pequeña comparada con λ y la aproximación electrostática.	27
2.4.2. El elipsoide en la aproximación electrostática.	30
2.4.3. La Representación Espectral (RE).	32
2.4.4. La Matriz T.	33
2.5. Resumen del capítulo.	34
3. Aproximación de dipolo discreto (DDA)	36
3.1. Introducción.	36
3.2. La Aproximación de Dipolo Discreto (DDA).	37
3.3. Secciones eficaces y momentos dipolares.	40
3.3.1. Secciones eficaces y polarizabilidad del dispersor.	42
3.4. Validez de la aproximación de dipolo discreto.	43
3.5. Elección de la polarizabilidad.	47
3.6. Código DDSCAT.	50
3.7. Resumen del capítulo.	57

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4. Validación de DDA y resultados	58
4.1. Introducción	58
4.2. La esfera	60
4.2.1. Un estudio numérico	60
4.2.2. Validación del código MIE	64
4.2.3. Comparación DDA-Mie-Matriz-T	65
4.2.4. Comparación Mic-DDA	67
4.3. El cubo	79
4.4. El esferoide	87
4.5. Paralelepípedos	94
4.6. Cilindros	98
4.7. Tetraedros y pirámides	100
4.8. Comparación de partículas con diferentes geometrías	105
4.9. Dicroísmo circular en cúmulos de Au	108
4.10. Un sistema dispersor formado por dos esferas	112
4.10.1. La inclusión del sustrato	113
4.10.2. Interacción entre partículas: Dos esferas	115
5. Resumen y Conclusiones	122
Bibliografía	129
Publicaciones	137

Capítulo 1

Introducción.

El esparcimiento de ondas electromagnéticas por un sistema físico se debe a las heterogeneidades de dicho sistema. Estas heterogeneidades pueden ocurrir a escala molecular o a la escala en la que ocurre la agregación de muchas moléculas. Ya que la materia está compuesta de cargas eléctricas, si un obstáculo tal como un electrón, un átomo o molécula, una pequeña partícula sólida o líquida, es iluminada por una onda electromagnética, las cargas eléctricas contenidas en dicho obstáculo son puestas a oscilar por el campo eléctrico de la onda incidente. Las cargas aceleradas a su vez radian energía electromagnética en todas las direcciones, esta radiación secundaria es la llamada radiación dispersada o esparecida. También, las cargas excitadas en el obstáculo pueden transformar parte de la energía electromagnética incidente en otras formas de energía, como por ejemplo en energía térmica, en un proceso llamado absorción.

El problema general que estudiaremos es el de la interacción de luz con una partícula de un material y forma arbitraria y que se encuentra inmersa en un medio homogéneo. En dicho medio, la heterogeneidad atómica o molecular es muy pequeña comparada con la longitud de la onda incidente. Las dimensiones características de esta partícula o nanoestructura están comprendidas entre unos cuantos nanómetros y algunas micras, su forma puede llegar a ser altamente irregular y tener varios componentes. Supondremos además que esta compuesta por materia que puede ser descrita en cada punto o región en términos macroscópicos, es decir, las propiedades ópticas de la partícula están completamente especificadas por funciones ópticas que dependen de la frecuencia. Además, nos restringiremos al caso en que la dispersión de luz es elástica o coherente, en donde la frecuencia de la luz dispersada es la misma que la de la luz incidente.

El trabajo se centra en el cálculo de la dispersión y absorción por partículas aisladas, aunque sabemos que es común encontrar conjuntos de muchas partículas. En este sentido, un tratamiento teórico riguroso para muchas partículas es complicado, pero bajo ciertas condiciones es posible estudiar conjuntos de partículas con herramientas semejantes a las

que usamos para estudiar partículas aisladas. Estas colecciones de partículas están electromagnéticamente acopladas, cada partícula es excitada por el campo externo y por el campo dispersado por las demás partículas. Sin embargo, una simplificación muy útil resulta al suponer que el número de partículas es suficientemente pequeño y la separación entre estas lo suficientemente grande, como para que en la vecindad de cualquier partícula el campo total dispersado por las demás partículas sea pequeño comparado con el campo externo. De tal forma que, bajo esta suposición el campo total dispersado sera la suma de los campos dispersados por cada partícula individual. En este trabajo, también discutiremos brevemente el problema de la caracterización óptica de partículas sobre sustratos.

La fabricación de estructuras de baja dimensionalidad requiere de una buena comprensión de los fenómenos físicos que ocurren a estas escalas de longitud. En particular la *forma* y el *tamaño* de nanoestructuras y en general de partículas pequeñas, con dimensiones entre nanómetros y micras, son parámetros cruciales para determinar sus propiedades físicas. La estimación de estos parámetros se puede realizar utilizando distintas técnicas de caracterización ya sean ópticas o estructurales. Las técnicas de espectroscopía óptica resultan especialmente útiles debido a su carácter no destructivo y a su capacidad de realizar mediciones *in situ* en tiempo real. Esta característica permitiría el control sobre el proceso de crecimiento de nanopartículas, así como la posibilidad de corregir su forma y tamaño. Entre las herramientas para la caracterización *ex situ* de dichas nanoestructuras se encuentran la microscopía electrónica, la microscopía de fuerza atómica (AFM), la microscopía de campo cercano, y distintas técnicas de difracción como la difracción de electrones de baja energía, entre otras. Sin embargo todas estas técnicas implican una perturbación destructiva sobre el sistema estudiado, o bien son muy difíciles de usar en tiempo real. Por otra parte, las espectroscopías ópticas tienen la ventaja de ser no destructivas ya que los ímpetus asociados a los fotones empleados son bajos, además de que no requieren de un sistema de alto vacío pues el aire y muchos materiales son transparentes a la luz en distintas regiones de frecuencia. Los distintos tipos de espectroscopías ópticas consisten básicamente en iluminar al sistema estudiado con luz en distintas frecuencias y observar la luz reflejada o transmitida, de la cual se puede medir su intensidad y fase como función de la frecuencia y el ángulo de incidencia. Sin embargo el hecho de que la longitud de onda de la luz empleada, es mucho mayor que la distancia entre los átomos de los sistemas estudiados por lo que toda la luz es reflejada en la dirección especular, lo que dificulta obtener información sobre la estructura geométrica microscópica del sistema. Otra de las dificultades se debe a la gran distancia de penetración de la luz en la materia (del orden de λ), por lo que, para extraer información del sistema se recurre al estudio de excitaciones en su superficie o al uso de técnicas diferenciales en las que se observan los cambios en las propiedades ópticas al perturbar físicamente la superficie

de dicho sistema. Ejemplos de estas técnicas son los experimentos de electro-reflectancia [1], en los que se miden los cambios en la reflectancia cuando un campo eléctrico muy intenso modifica la respuesta de los electrones en la superficie de un metal y los experimentos de reflectancia diferencial[2], en los que se mide la diferencia entre la intensidad de la luz reflejada por una superficie limpia y una superficie cubierta con partículas pequeñas o adsorbatos.

Por otra parte, los avances en la instrumentación para realizar experimentos de extinción y dispersión de luz por partículas aisladas o por conjuntos de partículas en un régimen diluido, hacen de estos últimos una herramienta útil para caracterizar partículas pequeñas. En general, en estos experimentos, la extinción se determina midiendo sobre el sistema en cuestión la razón de la irradiancia transmitida respecto a la irradiancia incidente, las cuales son registradas en un espectrofotómetro. La dispersión se determina con un sistema semejante; una fuente de luz, usualmente un laser, genera un haz que pasa por un polarizador lineal, ilumina a la partícula o al conjunto de partículas y la intensidad de la luz se mide con un detector colocado a un cierto ángulo respecto a la dirección de la luz incidente. Recientemente se han desarrollado distintas técnicas para realizar mediciones de extinción y dispersión sobre partículas aisladas. Una de ellas consiste en suspender por levitación electrostática dichas partículas[3]. Otra consiste en utilizar un láser vertical para levantar partículas muy poco absorbentes [4], [5]. Una de las principales desventajas que presentan ambas técnicas es que las partículas suspendidas tienden a girar, haciendo difícil su orientación. Otra técnica muy útil consiste en soportar a la partícula aislada sobre una fibra muy fina y ópticamente transparente[6]. A pesar de los avances en esta dirección, las mediciones tanto en el visible, como en el infrarrojo, con frecuencia tienen el problema o la inhabilidad de caracterizar de manera precisa la forma y el tamaño de las partículas dispersoras. Debido a que la extinción y dispersión de una partícula de forma dada dependen básicamente de la razón de sus dimensiones características respecto a la longitud de la onda incidente, y del índice de refracción, es posible, realizar experimentos de microondas[7] con partículas más grandes. Esta técnica análoga de microondas tiene la desventaja de requerir equipos muy costosos. Podemos decir que la habilidad de medir y calcular en forma precisa la extinción y dispersión de luz por partículas pequeñas y/o nanoestructuras con formas arbitrarias es de fundamental importancia para determinar sus propiedades físicas.

En años recientes se han desarrollado una serie de métodos, tanto exactos como aproximados, para calcular la absorción y la dispersión por partículas no esféricas[8]. Estas partículas pueden tener formas regulares y fronteras caracterizadas por funciones suaves, o bien ser completamente irregulares. Tanto la teoría de Rayleigh [9] que se aplica a partículas pequeñas comparadas con la longitud de onda λ , como la óptica geométrica que combinada con la teoría de difracción es útil para estudiar partícula grandes comparadas con λ , son herramientas conceptualmente simples y adecuadas para calcular propiedades ópticas dentro

de sus límites respectivos. Sin embargo, es en medio de estos límites en donde la dificultad de estos cálculos se acrecienta y es también hacia donde se han dirigido la mayoría de los esfuerzos teóricos. Las teorías exactas, así como las técnicas numéricas para calcular los campos electromagnéticos dispersados se basan en resolver las ecuaciones de Maxwell. La búsqueda de una solución analítica exacta se basa en resolver la ecuación vectorial de Helmholtz utilizando la técnica de separación de variables. Desafortunadamente, esta técnica da como resultado una solución analítica solamente para algunos casos como la esfera isotrópica y homogénea[10], esferas concéntricas[11], esferas radialmente inhomogéneas [12], cilindros infinitos, elípticos e isotrópicos[13] y finalmente esferoides homogéneos e isotrópicos[14],[15]. La complejidad de estas soluciones analíticas requiere de un esfuerzo semejante al que es necesario para encontrar las soluciones numéricas exactas. En contraparte, la solución de los problemas asociados a la dispersión de luz por partículas de forma arbitraria y dimensiones del orden de λ son solubles con métodos numéricos. El tiempo de cómputo necesario para encontrar la solución puede llegar a ser excesivo, debido a esto se han desarrollado una serie de distintos métodos computacionales, más o menos precisos y eficientes, con el objetivo de resolver el problema de la dispersión por partículas no esféricas. Estas técnicas numéricas se dividen en dos grandes categorías: La primera utiliza los métodos de las ecuaciones diferenciales para calcular el campo dispersado resolviendo la ecuación de onda vectorial en la frecuencia (o el tiempo), ejemplos de estos métodos son el de elementos finitos (FEM) [16],[17], o las diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD) [18],[19]. En la otra categoría lo que se utiliza son métodos de ecuaciones integrales basados en la integral de superficie de la contraparte de la ecuaciones de Maxwell, como ejemplos tenemos el método de la ecuación integral de volumen (VIEEM)[20],[21], el de la ecuación integral de Fredholm (FIEEM)[22], el método de la Matriz-T[23], y la aproximación de dipolo discreto[24],entre otros.

Este trabajo se centra en la utilización de la aproximación de un dipolo discreto o DDA, por sus siglas en inglés (Discrete Dipole Approximation). Este es un método que nos permite estudiar la dispersión y absorción de ondas electromagnéticas por partículas o blancos de formas arbitrarias y cuyas dimensiones son comparables a las longitudes de la onda incidente. La aproximación de dipolo discreto fue originalmente propuesta por Purcell y Pennypacker [25] en 1973 y desde entonces ha tenido una serie de mejoras como lo son el incluir en las polarizabilidades de los dipolos una corrección radiativa [26],[27],[28], o el utilizar la transformada rápida de Fourier para hacer más eficiente el cálculo[29]. Draine, Flatou y Goodman y otros autores han hecho importantes aportaciones al desarrollo de esta aproximación, la cual ha sido aplicada al estudio de una amplia variedad de problemas tales como: El estudio de granos de polvo interestelar[30], el estudio de cristales de hielo en la atmósfera[31], el estudio de células de sangre humana[32] y de nanopartículas metálicas y sus agregados[33].

Además de que promete ser una herramienta con una gama muy amplia de aplicaciones que van desde la fotónica[34], hasta el estudio de nanomáquinas pasando por los biosensores[35].

La aproximación de dipolo discreto consiste en discretizar a una partícula sólida asignándole a cada elemento discreto una unidad polarizable, es decir, aproximamos a la partícula por un conjunto de dipolos puntuales colocados sobre una red, de tal manera que que dicho arreglo simule la forma de la partícula. El campo que excita a cada dipolo es la superposición del campo incidente y el campo dispersado por el resto de dipolos, de tal forma que es posible escribir un sistema de ecuaciones lineales acopladas para los campos que excitan a los dipolos. La solución numérica de este sistema se emplea para calcular el campo total dispersado. La aproximación de dipolo discreto tiene la ventaja de ser conceptualmente simple y permitir calcular, además de la absorción, la dispersión de luz por partículas con dimensiones mayores o comparables con la longitud de onda de la luz incidente. Esta es una ventaja respecto al formalismo de la representación espectral (RE) [36], y a las soluciones que es posible encontrar en el contexto de la aproximación cuasi-estática (AC'E). La más importante ventaja de DDA es que permite el estudio de partículas inhomogéneas, anisotrópicas y de forma arbitraria. Las desventajas son su precisión numérica limitada, la lenta convergencia de resultados al aumentar el número de dipolos, la necesidad de repetir el cálculo cada vez que la dirección de incidencia cambia.

En general, los cálculos que realizamos son presentados en términos de las eficiencias de extinción, de absorción y de dispersión de las partículas estudiadas, de tal manera que en un futuro sera posible la comparación directa con experimentos. También, DDA permite plantear de forma simple el problema de inclusión de un sustrato y la interacción entre partículas, con la desventaja de que la complejidad y extensión del código DDSCAT dificultan enormemente la solución de dicho problema. Sin embargo, en este trabajo se planteó detalladamente el problema de la interacción de una partícula con un sustrato utilizando el método de imágenes y se estudió el problema de interacción entre partículas (esferas) como función de la distancia que las separa, así como en función del contraste entre sus funciones dieléctricas.

La parte central de este trabajo consistió en emplear la aproximación de dipolo discreto o DDA y el código DDSCAT[37] de Draine y Flatau para estudiar propiedades ópticas de nanopartículas aisladas y en general partículas pequeñas, que presentan distintos tamaños y formas. Analizamos como la estructura de los espectros ópticos de estas partículas depende de su tamaño y geometría, así como de las propiedades del material del cual estan hechas. Encontramos que las partículas simuladas y caracterizadas por distintos materiales tienen asociados espectros ópticos con estructuras que reflejan el comportamiento de dicho material. Además, probamos que es posible calcular correctamente espectros ópticos de partículas con una amplia gama de formas. En dichos espectros es posible distinguir la forma y la orientación de una nanoestructura respecto al campo incidente. Estas características hacen

de la aproximación de dipolo discreto una herramienta potencialmente útil para caracterizar partículas pequeñas o nanoestructuras.

El trabajo está organizado de la siguiente manera: En el capítulo I presentamos una serie de conceptos útiles para estudiar el problema de la interacción de la luz con una partícula de tamaño, forma y propiedades ópticas determinadas. Definimos el problema del esparramiento de luz por dicha partícula y estudiamos los conceptos de extinción, absorción y dispersión de un onda electromagnética. Hacemos un breve estudio de la teoría de Mie, además presentamos distintas soluciones aproximadas, útiles para el estudio de las propiedades ópticas de algunas partículas pequeñas comparadas con la longitud de onda. También presentamos dos métodos más generales que permiten el estudio de propiedades ópticas de partículas con formas arbitrarias: el de la representación espectral (RE) y el de la matriz-T.

En el capítulo II estudiamos los fundamentos de la aproximación de dipolo discreto o DDA. También discutimos la validez de dicha aproximación y llevamos a cabo el análisis de la estructura matemática formal sobre la que descansa el código DDSCAT de Draine y Flatau [45]. Al final, estudiamos algunas de las características numéricas de dicho código.

En el capítulo III utilizamos la aproximación de dipolo discreto ó DDA para estudiar propiedades ópticas de nanopartículas aisladas y que presentan distintos tamaños y formas. Analizamos las características de sus espectros ópticos, las cuales dependen fuertemente del tamaño y la geometría de dichas partículas. Específicamente, calculamos espectros de eficiencia de absorción, extinción y dispersión para distintas partículas aisladas inmersas en el vacío y que están sujetas a la acción de un campo electromagnético. Analizamos los espectros mencionados para los siguientes tipos de partículas: esferas, cubos, esferoides, paralelepípedos, cilindros, tetraedros y un tipo particular de pirámides. En los casos en los cuales es posible comparar los resultados obtenidos al usar la aproximación de dipolo discreto y el código DDSCAT con otros resultados disponibles la comparación se lleva a cabo, de lo contrario nos limitamos al análisis de la información contenida en los espectros que calculamos con DDSCAT. Estas partículas están hechas de diversos materiales y toman distintas orientaciones respecto al campo electromagnético incidente. También comparamos algunos espectros de partículas hechas del mismo material y con el mismo volumen efectivo, pero con diferentes formas. Discutimos la aplicación de DDA al estudio del diroismo circular (DC) en varios cúmulos de átomos de Au. Además, proponemos a DDA como una herramienta de utilidad para caracterizar los componentes, tales como engranes y ejes, de un nanomotor. Finalmente, planteamos detalladamente el problema de la inclusión del sustrato utilizando el método de imágenes y estudiamos el problema de interacción entre partículas (esferas) como función de la distancia que las separa, así como en función del contraste entre sus funciones dieléctricas.

En la parte final de este trabajo presentamos las conclusiones.

Capítulo 2

Esparcimiento de luz: formalismos teóricos

2.1. Introducción

Como ya mencionamos en la introducción, el esparcimiento de las ondas electromagnéticas por un sistema físico es debido a las heterogeneidades presentes de dicho sistema. En esta parte del trabajo el problema básico en el cual centraremos nuestra atención es el de la interacción de luz, con una longitud de onda arbitraria, con una partícula que se encuentra inmersa en un medio homogéneo (Fig. 2.1). Donde por homogéneo entendemos que la heterogeneidad atómica o molecular es pequeña comparada con la longitud de onda de la luz incidente. También despreciamos la dispersión debida a fluctuaciones (de densidad o de orientación), la cual es en general mucho menor que la dispersión debida a la partícula. Aunque dicha partícula puede tener una forma muy complicada además de varios componentes, supondremos que está compuesta por materia que puede ser descrita en cada en cada punto o región en términos macroscópicos. Es decir, que las propiedades ópticas de la partícula están completamente especificadas por funciones ópticas que dependen de la frecuencia, la interacción de los fotones con excitaciones cuánticas elementales no necesita ser considerada explícitamente. Además, nos restringiremos al caso en que la dispersión es elástica o coherente, esto es, la frecuencia de la luz dispersada es la misma que la de la luz incidente.

Primero, consideremos una partícula arbitraria, la cual subdividimos en pequeñas regiones (Fig. 2.2). La acción de un campo eléctrico oscilante sobre está partícula induce momentos dipolares en cada región. Estos dipolos oscilan a la frecuencia del campo aplicado esparciendo la radiación secundaria en todas direcciones. Si escogemos una dirección particular, digamos la que define el punto distante P en la figura 2.2, el campo total dispersado en esa dirección se obtiene superponiendo los campos dispersados por cada región, tomando

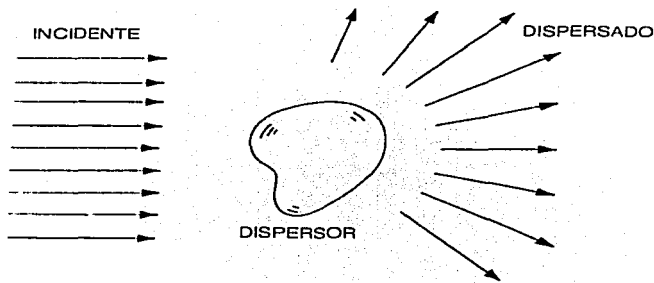


Figura 2.1: Dispersión de una onda incidente por un obstáculo dispersor con forma arbitraria.

en cuenta las diferencias de fase. Aunque la dispersión para el caso de dipolos es coherente, en general, la relación de las fases cambia dependiendo de la dirección de observación, por lo que se espera que el campo dispersado cambie al cambiar dicha dirección. Si la partícula es pequeña comparada con la longitud de la onda incidente, la radiación secundaria de las distintas regiones está aproximadamente en fase, por lo que para partículas de este tipo el campo esparcido no varía mucho con la dirección. Pero, conforme aumenta el tamaño de la partícula aumentan las posibilidades de cancelaciones y reforzamientos de los campos dispersados por cada región. De tal manera que entre mayor sea la partícula más estructura aparecerá en el patrón angular de dispersión. La forma de la partícula es también muy importante, pues la relación entre las fases de los campos dispersados por cada región depende de factores geométricos como el tamaño, la forma, la dirección en la cual observamos la dispersión. Pero, la amplitud y la fase del momento dipolar inducido por una cierta frecuencia depende del material del cual está hecha la partícula.

Aunque el tema principal es la dispersión y absorción por partículas aisladas, en general, es común encontrar conjuntos de muchas partículas. Un tratamiento teórico riguroso para muchas partículas es complicado, pero si ciertas condiciones se cumplen es posible estudiar conjuntos de partículas con herramientas semejantes a las que usamos para estudiar partículas aisladas. Las colecciones de partículas están electromagnéticamente acopladas: cada partícula es excitada por el campo externo y por el campo dispersado por las demás partículas. Una simplificación importante resulta si suponemos que la separación entre las partículas es suficientemente grande como para que en la vecindad de cualquier partícula

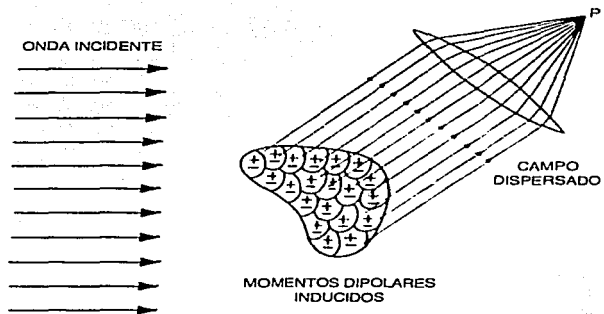


Figura 2.2: Campo total dispersado, en un punto P, como resultado de la dispersión de cada una de las regiones en la que subdividimos a una partícula dispersora.

el campo total dispersado por las demás partículas sea pequeño comparado con el campo externo. Bajo esta suposición el campo total dispersado es la suma de los campos dispersados por cada partícula, este tipo de dispersión es llamado dispersión simple.

2.2. Formulación general del problema.

El problema más general que nos interesa resolver es el siguiente: Se ilumina una partícula de un tamaño, forma y propiedades ópticas dadas, con una onda monocromática arbitrariamente polarizada (Fig. 2.3). Determinar el campo electromagnético en todos los puntos dentro de ésta, así como en todos los puntos del medio homogéneo, no absorbente, en el cual la partícula se encuentra inmersa.

La solución general no se restringe a ondas planas, ya que cualquier campo electromagnético se puede descomponer en sus componentes de Fourier que son ondas planas. Después, utilizando el principio de superposición se puede encontrar la solución general a partir de la solución para el caso de una onda plana monocromática arbitrariamente polarizada.

Se denotará el campo electromagnético dentro de la partícula por $(\mathbf{E}_1, \mathbf{H}_1)$. Al campo en el medio que rodea a dicha partícula por $(\mathbf{E}_2, \mathbf{H}_2)$, el cual es la superposición del campo incidente $(\mathbf{E}_{inc}, \mathbf{H}_{inc})$ y el campo dispersado $(\mathbf{E}_{dis}, \mathbf{H}_{dis})$, es decir:

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_2 &= \mathbf{E}_{inc} + \mathbf{E}_{dis} \\ \mathbf{H}_2 &= \mathbf{H}_{inc} + \mathbf{H}_{dis}\end{aligned}\quad (2.1)$$

En donde $\mathbf{E}_{inc} = \mathbf{E}_0 \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i \omega t)$ y $\mathbf{H}_{inc} = \mathbf{H}_0 \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i \omega t)$ y \mathbf{k} el vector de onda de la luz incidente en el medio que rodea a la partícula.

Todos estos campos deben de satisfacer las ecuaciones de Maxwell. En la región en donde no hay cargas libres, dichas ecuaciones se pueden escribir como:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{E}_m &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{H}_m &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E}_m &= i\omega\mu_m\mathbf{H}_m \\ \nabla \times \mathbf{H}_m &= -i\omega\varepsilon_m\mathbf{E}_m.\end{aligned}\quad (2.2)$$

para todos los puntos en donde la susceptibilidad magnética μ_m , y la función dieléctrica ε_m , sean continuas y en donde el subíndice m se refiere ya sea al medio que rodea a la partícula o a la partícula misma. Tanto μ_m como ε_m son funciones de la frecuencia ω del campo electromagnético incidente. Para el caso de la frontera entre la partícula y el medio que la rodea resulta necesario utilizar la condición de frontera que impone continuidad sobre las componentes tangenciales de \mathbf{E}_m y \mathbf{H}_m . Esta condición resulta suficiente para garantizar

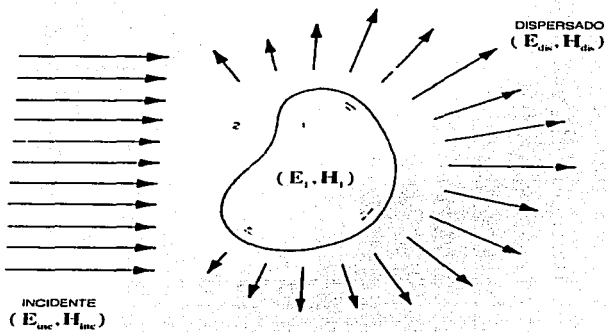


Figura 2.3: El campo incidente da origen a un campo en el interior de la partícula y a un campo dispersado en el medio que rodea a dicha partícula.

la conservación de energía a través de dicha frontera. Por otra parte, utilizando distintas identidades vectoriales se encuentra que los campos \mathbf{E}_m y \mathbf{H}_m deben satisfacer las siguientes ecuaciones vectoriales de onda:

$$\begin{aligned}\nabla^2 \mathbf{E}_m + k^2 \mathbf{E}_m &= \mathbf{0} \\ \nabla^2 \mathbf{H}_m + k^2 \mathbf{H}_m &= \mathbf{0},\end{aligned}\tag{2.3}$$

en donde $k_m^2 = \omega^2 \epsilon_m / c^2$.

El campo electromagnético debe satisfacer las ecuaciones de Maxwell en todos los puntos en donde la susceptibilidad magnética y la función dieléctrica sean continuas. Sin embargo, como ya mencionamos, al atravesar la frontera entre la partícula y el medio en el que está inmersa, hay un cambio repentino en estas propiedades, es decir hay una discontinuidad en la frontera. Por lo que debemos imponer las siguientes condiciones de contorno:

$$\begin{aligned}[\mathbf{E}_2(\mathbf{x}) - \mathbf{E}_1(\mathbf{x})] \times \mathbf{n} &= \mathbf{0} \\ [\mathbf{H}_2(\mathbf{x}) - \mathbf{H}_1(\mathbf{x})] \times \mathbf{n} &= \mathbf{0},\end{aligned}\tag{2.4}$$

en donde \mathbf{n} es un vector normal a superficie de la partícula y \mathbf{x} es un punto en su superficie. Estas condiciones de frontera aseguran que las componentes tangenciales de los campos \mathbf{E} y \mathbf{H} en la frontera sean continuas a través de ésta. Es posible mostrar que la condición de continuidad sobre las componentes tangenciales de un campo electromagnético en una superficie, es una condición suficiente para tener conservación de la energía a través de la frontera que delimita dicha superficie.

2.2.1. La matriz de amplitud de dispersión.

Pensemos de nuevo en una partícula de forma, tamaño y composición arbitrarios, la cual es iluminada por una onda plana (Fig. 2.4). La dirección de propagación del haz incidente define al eje Z. Escogemos el origen O de un sistema cartesiano como un punto al interior de la partícula y cuya base son los vectores unitarios $\hat{\mathbf{e}}_x, \hat{\mathbf{e}}_y$ y $\hat{\mathbf{e}}_z$. La dirección hacia adelante del haz incidente $\hat{\mathbf{e}}_z$ y el haz dispersado en una cierta dirección $\hat{\mathbf{e}}_r$, definen un plano llamado plano de dispersión, el cual está completamente caracterizado por el ángulo azimutal ϕ , excepto cuando $\hat{\mathbf{e}}_r$ es paralelo al eje Z, en cuyo caso ($\hat{\mathbf{e}}_r = \pm \hat{\mathbf{e}}_z$) y cualquier plano que contenga al eje Z se puede escoger como el plano de dispersión. Descompongamos el campo incidente \mathbf{E}_{inc} en sus componentes paralela $\mathbf{E}_{\parallel inc}$ y perpendicular $\mathbf{E}_{\perp inc}$ al plano de dispersión:

$$\mathbf{E}_{inc} = (E_{0\parallel} \hat{\mathbf{e}}_{\parallel} + E_{0\perp} \hat{\mathbf{e}}_{\perp}) \cdot \exp(ikz - i\omega t) = E_{\parallel inc} \hat{\mathbf{e}}_{\parallel} + E_{\perp inc} \hat{\mathbf{e}}_{\perp}\tag{2.5}$$

en donde $k = 2\pi n_2 / \lambda$ es el número de onda en el medio que rodea a la partícula, n_2 su índice de refracción y λ la longitud de onda de la luz incidente en el vacío. Con los vectores

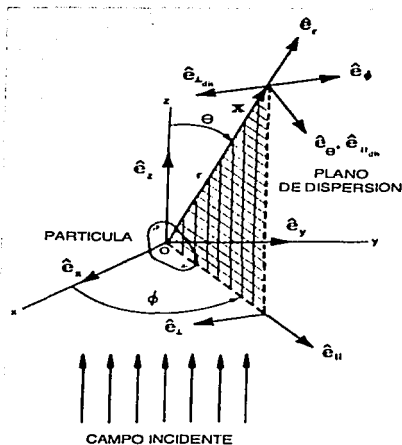


Figura 2-4: Dispersión de luz por una partícula de forma arbitraria.

ortonormales (incidentes) $\hat{e}_{\parallel}, \hat{e}_{\perp}$ dados por: $\hat{e}_{\parallel} = \sin\phi\hat{e}_x - \cos\phi\hat{e}_y$, $\hat{e}_{\perp} = \cos\phi\hat{e}_x + \sin\phi\hat{e}_y$. Los cuales, junto con $\hat{e}_z = \hat{e}_{\perp} \times \hat{e}_{\parallel}$, forman una triada derecha. Si además utilizamos la base ortonormal de vectores $\hat{e}_r, \hat{e}_{\theta}, \hat{e}_{\phi}$, asociada con el sistema de coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) , tenemos que: $\hat{e}_{\parallel} = \sin\phi\hat{e}_r + \cos\phi\hat{e}_{\theta}$ y $\hat{e}_{\perp} = -\hat{e}_{\phi}$.

Sabemos que en la región de campo lejano ($kr \gg 1$), a distancias lo suficientemente grandes del origen, el campo eléctrico dispersado \mathbf{E}_{dis} es aproximadamente transversal ($\hat{e}_r \cdot \mathbf{E}_{dis} \approx 0$) y tiene la siguiente forma asintótica:

$$\mathbf{E}_{dis} \sim \frac{e^{ikr}}{-ikr} \mathbf{A}, \quad (2.6)$$

en donde \mathbf{A} es un vector que puede escribirse como el producto de una matriz $\overleftrightarrow{\mathbf{S}}$, llamada de amplitud de dispersión, y el campo incidente \mathbf{E}_{inc} , de tal forma que:

$$\mathbf{A} = \overleftrightarrow{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{E}_{inc}$$

Además, \mathbf{A} debe de satisfacer la condición: $\hat{e}_r \cdot \mathbf{A} = 0$. El campo dispersado en la región de

campo lejano puede ser escrito de la siguiente forma:

$$\mathbf{E}_{dis} = E_{\parallel dis} \hat{\mathbf{e}}_{\parallel dis} + E_{\perp dis} \hat{\mathbf{e}}_{\perp dis}$$

con $\hat{\mathbf{e}}_{\parallel dis} = \hat{\mathbf{e}}_{\theta} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\perp dis} = -\hat{\mathbf{e}}_{\phi}$ y $\hat{\mathbf{e}}_{\perp dis} \times \hat{\mathbf{e}}_{\parallel dis} = \hat{\mathbf{e}}_r$. En esta base $\hat{\mathbf{e}}_{\parallel dis}$ es paralelo y $\hat{\mathbf{e}}_{\perp dis}$ perpendicular al plano de dispersión. Puesto que \mathbf{E}_{dis} y \mathbf{E}_{inc} están referidos a diferentes conjuntos de bases, y como debido a la linealidad de las condiciones de frontera la amplitud del campo dispersado por una partícula es una función lineal del campo incidente. De manera más específica, la relación entre el campo incidente y el campo dispersado puede ser escrita adecuadamente en la siguiente forma matricial:

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel dis} \\ E_{\perp dis} \end{pmatrix} = \frac{e^{ikr}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel inc} \\ E_{\perp inc} \end{pmatrix}$$

o equivalentemente

$$\begin{pmatrix} \mathbf{E}_{dis} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\theta} \\ -\mathbf{E}_{dis} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\phi} \end{pmatrix} = \frac{e^{ikr}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{E}_{inc}(0) \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\parallel inc} \\ \mathbf{E}_{inc}(0) \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\perp inc} \end{pmatrix}$$

en donde los elementos $S_{j=1,2,3,4}$ de la matriz de amplitud de dispersión \vec{S} dependen, en general, del ángulo de dispersión θ y del ángulo azimutal ϕ .

2.2.2. Extinción, dispersión y absorción.

Supongamos que ponemos una o mas partículas en el camino de un haz de radiación electromagnética (Fig. 2.5). Colocamos un detector D a una cierta distancia alejado de las partículas en la misma dirección que el haz incidente. Medimos la energía electromagnética por unidad de tiempo que este registra y a la cual llamaremos U. Luego, quitamos las partículas de la trayectoria del haz incidente. Nuestro detector medirá una potencia U_0 , donde $U_0 > U$. Decimos entonces que la presencia de las partículas tiene como resultado la extinción del haz incidente. Si el medio en el cual están inmersas las partículas es no absorbente, la diferencia $U_0 - U$ es debida a la absorción en dichas partículas, es decir a la transformación de energía electromagnética en otras formas de energía, y a la dispersión de la onda electromagnética incidente. En general, dicha extinción depende de la composición química de las partículas, de su tamaño, forma, orientación, el número de partículas, el estado de polarización y la frecuencia del haz incidente.

Estudemos el problema de la extinción debida a una sola partícula inmersa en un medio no absorbente e iluminada por una onda plana (Fig. 2.6). Primero, construyamos una esfera imaginaria, de radio r , al rededor de la partícula. La cantidad de energía electromagnética por unidad de tiempo que cruza la superficie A de esta esfera es:

$$W_n = - \int_A \mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r dA \quad (2.7)$$

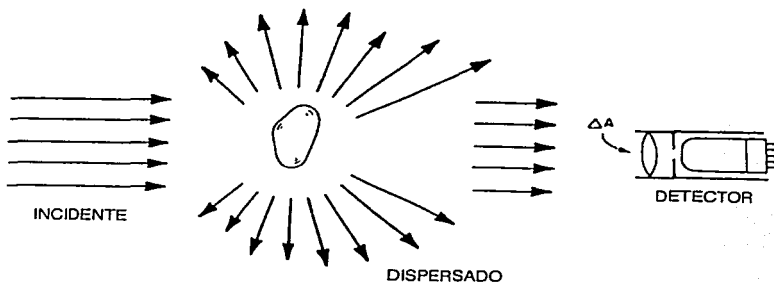


Figura 2.5: Un detector colimado que responde unicamente a la luz dispersada.

con \mathbf{S} el vector de Poynting , promediado en el tiempo, dado por:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \text{Re}(\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*) = \mathbf{S}_{inc} + \mathbf{S}_{dis} + \mathbf{S}_{ext}, \quad (2.8)$$

y en donde los sub-indices *inc*, *dis* y *ext* denotan incidencia, dispersión y extinción. De tal manera que:

$$\mathbf{S}_{inc} = \frac{1}{2} \text{Re}(\mathbf{E}_{inc} \times \mathbf{H}_{inc}^*), \quad \mathbf{S}_{dis} = \frac{1}{2} \text{Re}(\mathbf{E}_{dis} \times \mathbf{H}_{dis}^*), \quad (2.9)$$

y

$$\mathbf{S}_{ext} = \frac{1}{2} \text{Re}(\mathbf{E}_{inc} \times \mathbf{H}_{dis}^* + \mathbf{E}_{dis} \times \mathbf{H}_{inc}^*), \quad (2.10)$$

en donde \mathbf{S}_{ext} proviene de la interferencia de los campos incidente y dispersado.

Si $W_a > 0$ la energía es absorbida en la esfera imaginaria, pero como el medio es no absorbente, W_a es en realidad la energía absorbida por la partícula y que puede ser escrita como la suma de tres términos: $W_a = W_i - W_{dis} + W_{ext}$, como lo sugieren las Ecs.2.7 y 2.10, es decir:

$$W_{inc} = - \int_A \mathbf{S}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_r dA, \quad W_{dis} = \int_A \mathbf{S}_{dis} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r dA, \quad W_{ext} = - \int_A \mathbf{S}_{ext} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r dA. \quad (2.11)$$

W_{inc} es cero para un medio no absorbente y W_{dis} es la energía dispersada que deja la superficie A , de tal manera que es posible ver a W_{ext} como la suma de la energías absorbida y dispersada:

$$W_{ext} = W_a + W_{dis} \quad (2.12)$$

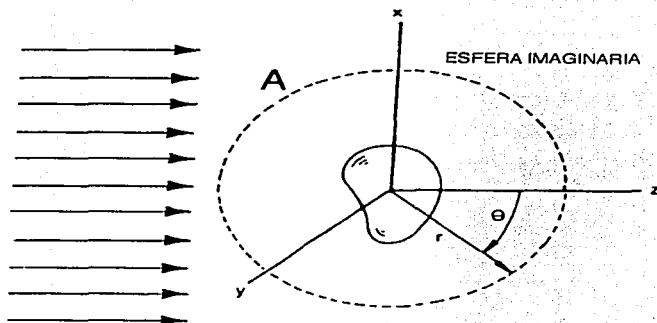


Figura 2.6: Extinción por una partícula aislada.

De las ecuaciones de Maxwell y escribiendo a \mathbf{E}_{dis} usando la Ec.2.6 , tenemos que:

$$\nabla \times \left(\frac{e^{ikr}}{-ikr} \mathbf{A} \right) = \frac{e^{ikr}}{-ikr} \left(ik + \frac{1}{r} \right) \hat{\mathbf{e}}_r \times \mathbf{A}.$$

Por lo que a primer orden en $(1/r)$, nos queda

$$ik (\hat{\mathbf{e}}_r \times \mathbf{E}_{dis}) = i\omega\mu \mathbf{H}_{dis},$$

de tal manera que encontramos que el campo \mathbf{H}_{dis} , puede escribirse como:

$$\mathbf{H}_{dis} = \frac{k}{\omega\mu} (\hat{\mathbf{e}}_r \times \mathbf{E}_{dis}).$$

De la misma manera, si \mathbf{E}_{inc} es una onda plana que podemos escribir como:

$$\mathbf{E}_{inc} = E_{inc}^0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\mathbf{e}}_{inc},$$

en donde $\hat{\mathbf{e}}_{inc}$ es el vector de polarización del campo incidente, el cual puede ser complejo, entonces:

$$\nabla \times \mathbf{E}_{inc} = ik \hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{E}_{inc},$$

$$\mathbf{H}_{inc} = \frac{k}{\omega\mu} (\hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{E}_{inc}).$$

Si suponemos que la partícula está inmersa en el vacío, el cual es un material no magnético, tenemos que: $\epsilon = \epsilon_0$ y $\mu = \mu_0$. Esta suposición la mantendremos a lo largo de este trabajo. Tenemos entonces que los vectores de Poynting pueden escribirse de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} S_{inc} &= \frac{1}{2} \frac{k}{\omega \mu} \text{Re} \left[\mathbf{E}_{inc} \times (\hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{E}_{inc}^*) \right] = \frac{1}{2} \frac{k}{\omega \mu} \hat{\mathbf{k}} |\mathbf{E}_{inc}|^2, \\ S_{dis} &= \frac{1}{2} \frac{k}{\omega \mu} \text{Re} \left[\mathbf{E}_{dis} \times (\hat{\mathbf{e}}_r \times \mathbf{E}_{dis}^*) \right] = \frac{1}{2} \frac{k}{\omega \mu} \hat{\mathbf{e}}_r |\mathbf{E}_{dis}|^2, \\ S_{ext} &= \frac{1}{2} \frac{k}{\omega \mu} \text{Re} \left[\mathbf{E}_{inc} \times (\hat{\mathbf{e}}_r \times \mathbf{E}_{dis}^*) + \mathbf{E}_{dis} \times (\hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{E}_{inc}^*) \right]. \end{aligned}$$

2.2.3. Secciones eficaces y eficiencias.

Primero calculamos la sección eficaz de extinción, la cual está definida como:

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_i}, \quad (2.13)$$

en donde W_{ext} es la potencia total que cruza la esfera imaginaria de área A , que encierra a la partícula u objeto dispersor, y con I_i la irradiancia incidente, la cual podemos escribir de la siguiente manera:

$$I_i = \frac{1}{2} \frac{k}{\omega \mu} |\mathbf{E}_{inc}|^2. \quad (2.14)$$

La razón entre W_{ext} e I_i es una cantidad con dimensiones de área, por lo que se identifica con una sección eficaz. De igual manera podemos definir las secciones eficaces de absorción y dispersión como:

$$C_{abs} = \frac{W_{abs}}{I_i}, \quad \text{y} \quad C_{dis} = \frac{W_{dis}}{I_i}. \quad (2.15)$$

De la ecuación para S_{ext} se ve que la sección eficaz de extinción se puede escribir como la suma de la sección eficaz de absorción C_{abs} y la sección eficaz de dispersión C_{dis} , esto es:

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

Siguemos adelante con el cálculo de C_{ext} , tenemos que:

$$W_{ext} = - \int_A \mathbf{S}_{ext} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r dA = \frac{1}{2} \frac{k}{\omega \mu} \int_A \text{Re} \left[\mathbf{E}_i \times (\hat{\mathbf{e}}_r \times \mathbf{E}_{dis}^*) + \mathbf{E}_{dis} \times (\hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{E}_i^*) \right] \cdot \hat{\mathbf{e}}_r dA.$$

pero,

$$[\mathbf{E}_i \times (\hat{\mathbf{e}}_r \times \mathbf{E}_{dis}^*)] \cdot \hat{\mathbf{e}}_r = (\mathbf{E}_i \cdot \mathbf{E}_{dis}^*) - (\mathbf{E}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_r) (\mathbf{E}_{dis}^* \cdot \hat{\mathbf{e}}_r)$$

y

$$\begin{aligned} [\mathbf{E}_{dis} \times (\hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{E}_i^*)] \cdot \hat{\mathbf{e}}_r &= [(\mathbf{E}_{dis} \cdot \mathbf{E}_i^*) \hat{\mathbf{k}} - (\mathbf{E}_{dis} \cdot \hat{\mathbf{k}}) \mathbf{E}_i^*] \cdot \hat{\mathbf{e}}_r \\ &= (\mathbf{E}_{dis} \cdot \mathbf{E}_i^*) (\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r) - (\mathbf{E}_{dis} \cdot \hat{\mathbf{k}}) (\mathbf{E}_i^* \cdot \hat{\mathbf{e}}_r). \end{aligned}$$

Puesto que el campo dispersado \mathbf{E}_{dis} es un campo transverso en la región de campo lejano. $\mathbf{E}_{dis} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r = 0$. Por lo que es posible escribir a W_{ext} de la siguiente forma:

$$W_{ext} = \frac{1}{2\omega\mu} \int_A Re \left[\mathbf{E}_i \cdot \mathbf{E}_{dis}^* + (\mathbf{E}_{dis} \cdot \mathbf{E}_i^*) (\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r) - (\mathbf{E}_{dis} \cdot \hat{\mathbf{k}}) (\mathbf{E}_i^* \cdot \hat{\mathbf{e}}_r) \right] dA.$$

Ahora, por simplicidad, escogemos $\hat{\mathbf{k}} = \hat{\mathbf{e}}_z$ y $\hat{\mathbf{e}}_i = \hat{\mathbf{e}}_y$ escribiendo al campo dispersado \mathbf{E}_{dis} como:

$$\mathbf{E}_{dis} = \frac{e^{ikr}}{-ikr} \mathbf{A} = \frac{e^{ikr}}{-ikr} \mathbf{Y} E_i(0),$$

en donde el vector \mathbf{Y} se define a través de la siguiente expresión:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{Y} \cdot \hat{\mathbf{e}}_\theta \\ -\mathbf{Y} \cdot \hat{\mathbf{e}}_\phi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_1 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{e}}_\mu \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\parallel} \\ \hat{\mathbf{e}}_\mu \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\perp} \end{pmatrix} E_i(0) = \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_1 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi \\ \sin \phi \end{pmatrix} E_i(0),$$

de tal manera que:

$$\begin{aligned} Re(\mathbf{E}_i \cdot \mathbf{E}_{dis}^*) &= Re \left[\hat{\mathbf{e}}_\mu \cdot \mathbf{Y} \cdot \frac{e^{-ikr}}{ikr} e^{ikz} \right] |\mathbf{E}_i|^2 \\ Re[(\mathbf{E}_{dis} \cdot \mathbf{E}_i^*) (\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r)] &= Re \left[\hat{\mathbf{e}}_\mu \cdot \mathbf{Y} \cdot \frac{e^{ikr}}{-ikr} e^{-ikz} \cos \theta \right] |\mathbf{E}_i|^2 \\ Re[(\mathbf{E}_{dis} \cdot \hat{\mathbf{k}}) (\mathbf{E}_i^* \cdot \hat{\mathbf{e}}_r)] &= Re \left[\hat{\mathbf{e}}_\mu \cdot \mathbf{Y} \cdot \frac{e^{ikr}}{-ikr} e^{-ikz} \sin \theta \cos \phi \right] |\mathbf{E}_i|^2. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Por lo que finalmente escribimos a la potencia total de extinción W_{ext} , como:

$$W_{ext} = \frac{1}{2\omega\mu} |\mathbf{E}_i|^2 Re \left[\frac{e^{-ikr}}{ikr} \int_A e^{ikz} \hat{\mathbf{e}}_\mu \cdot \mathbf{Y} dA - \frac{e^{ikr}}{ikr} \int_A e^{-ikz} \cos \theta \hat{\mathbf{e}}_\mu \cdot \mathbf{Y} dA + \frac{e^{ikr}}{ikr} \int_A e^{-ikz} \sin \theta \cos \phi \hat{\mathbf{e}}_z \cdot \mathbf{Y} dA \right], \quad (2.18)$$

puesto que $kz = kr\zeta$, con $\zeta = \cos \theta_S$ y $dA = r^2 d\zeta d\phi_S$, la integral en el tercer termino del lado derecho de la Ec.2.18 se anula, luego notamos que los dos términos restantes son de la forma:

$$\int_{-1}^{+1} e^{ikr\zeta} f(\zeta) d\zeta = \frac{e^{ikr} f(1) - e^{-ikr} f(-1)}{ikr} + O\left(\frac{1}{k^2 r^2}\right),$$

como $df/d\zeta$ esta acotada. En el limite en que $kr \rightarrow \infty$ se encuentra que:

$$\begin{aligned} W_{ext} &= \frac{2\pi}{k^2} I_i Re \left[(\hat{\mathbf{e}}_\mu \cdot \mathbf{Y}^*)_{\theta=0} - e^{-2ikr} (\hat{\mathbf{e}}_\mu \cdot \mathbf{Y}^*)_{\theta=\pi} + (\hat{\mathbf{e}}_\mu \cdot \mathbf{Y})_{\theta=0} + e^{2ikr} (\hat{\mathbf{e}}_\mu \cdot \mathbf{Y})_{\theta=\pi} \right] \\ &= I_i \frac{4\pi}{k^2} Re \left[(\hat{\mathbf{e}}_\mu \cdot \mathbf{Y})_{\theta=0} \right]. \end{aligned}$$

Por lo que finalmente encontramos la siguiente expresión para C_{ext} :

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_i} = \frac{4\pi}{k^2} \text{Re} [(\hat{\mathbf{e}}_y \cdot \mathbf{Y})_{\theta=0}].$$

Si el campo incidente \mathbf{E}_i tiene una polarización arbitraria, por ejemplo $\mathbf{E}_i = E_{y,i}\hat{\mathbf{e}}_y + E_{z,i}\hat{\mathbf{e}}_z$, los productos que aparecen en la Ec.2.17 toman la siguiente forma

$$\text{Re}(\mathbf{E}_i \cdot \mathbf{E}_{dix}^*) = \text{Re} \left[E_{y,i}(0)\hat{\mathbf{e}}_y \cdot \mathbf{Y} \frac{e^{-ikr}}{ikr} e^{ikz} E_{y,i}^*(0) + E_{z,i}(0)\hat{\mathbf{e}}_z \cdot \mathbf{Z} \frac{e^{-ikr}}{ikr} e^{ikz} E_{z,i}^*(0) \right].$$

De tal manera que la expresión para la sección eficaz de extinción se convierte en:

$$C_{ext} = \frac{4\pi}{k^2} \text{Re} [(\mathbf{E}_i^* \cdot \mathbf{T})_{\theta=0}], \quad (2.19)$$

en donde $\mathbf{T} = E_{y,i}(0)\mathbf{Y} + E_{z,i}(0)\mathbf{Z}$, con \mathbf{Z} el vector de amplitud de dispersión correspondiente a luz polarizada en la dirección z .

En términos de \mathbf{T} el campo total dispersado \mathbf{E}_{dix} se puede escribir como:

$$\mathbf{E}_{dix} = \frac{e^{ikr}}{-ikr} (\mathbf{Y} E_{y,i}(0) + \mathbf{Z} E_{z,i}(0)) = \frac{e^{ikr}}{-ikr} \mathbf{T}. \quad (2.20)$$

para calcular la sección eficaz de dispersión, calculamos la potencia total dispersada por el objeto dispersor, la cual es:

$$W_{dix} = \int_A \mathbf{S}_{dix} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r dA = \frac{1}{2} \frac{k}{\omega\mu} \int_A |\mathbf{E}_{dix}|^2 dA = \frac{1}{2} \frac{k}{\omega\mu} \int_{4\pi} \frac{|\mathbf{T}|^2}{k^2} d\Omega.$$

en donde la integración se lleva a cabo sobre una esfera de superficie A que encierra a dicho objeto. La cantidad $|\mathbf{T}|^2/k^2$ es a veces llamada sección eficaz de dispersión y es también simbólicamente denotada por $dC_{dix}/d\Omega$, físicamente esta cantidad especifica la distribución angular de la luz dispersada, es decir: la cantidad de luz, por unidad de irradiancia incidente, dispersada en una cierta dirección por unidad de ángulo solido. De tal manera que:

$$\int_{4\pi} \frac{|\mathbf{T}|^2}{k^2 C_{dix}} d\Omega = 1,$$

el integrando de esta ecuación es llamado diagrama de dispersión angular, denotado por la letra p y también llamado función de fase. El promedio del coseno del ángulo de dispersión θ es el llamado parámetro de asimetría definido como:

$$g \equiv \langle \cos \theta \rangle = \int_{4\pi} p \cos \theta d\Omega. \quad (2.21)$$

El cual para una partícula que esparce luz isotrópicamente se hace cero. Si la partícula dispersa más luz hacia adelante que hacia atrás entonces g es positivo, g es negativo si ocurre

lo contrario. Resta notar que la sección eficaz de dispersión puede ser calculada usando la siguiente ecuación:

$$C_{dis} = \frac{W_{dis}}{I_i} = \frac{1}{k^2} \int_{4\pi} \frac{|\mathbf{T}|^2}{|\mathbf{E}_{inc}|^2} d\Omega. \quad (2.22)$$

A continuación definimos las eficiencias para la extinción, la absorción y la dispersión de la siguiente forma:

$$Q_{ext} \equiv \frac{C_{ext}}{A}, \quad Q_{abs} \equiv \frac{C_{abs}}{A}, \quad Q_{dis} \equiv \frac{C_{dis}}{A}, \quad (2.23)$$

en donde A es el área de la sección eficaz proyectada sobre un plano perpendicular al haz incidente. Por ejemplo, para una esfera de radio a dicha área es πa^2 . Las eficiencias pueden pensarse como secciones eficaces adimensionalizadas.

2.3. Teoría de Mie.

El problema de dispersión y absorción de luz por una partícula esférica inmersa en un medio homogéneo es un problema conocido cuya solución exacta se debe a G. Mie, quien en 1908 desarrolló esta teoría en un esfuerzo por comprender la variedad de colores que aparecían en una solución coloidal de pequeñas partículas de oro en agua. El procedimiento consiste en desarrollar el campo electromagnético en una serie de esféricos armónicos vectoriales. En la expansión en serie se pesan cada una de estas funciones con los llamados coeficientes de dispersión. De tal manera que es posible encontrar ecuaciones explícitas para cada uno de estos coeficientes, los cuales sólo dependen de parámetros externos como el radio de la esfera, los índices de refracción del medio y la partícula, y la longitud de onda de la luz incidente. A partir de estos coeficientes uno puede calcular las secciones eficaces de dispersión y absorción.

2.3.1. Solución de las ecuaciones de onda vectoriales y obtención del campo dispersado.

Sabemos que los campos deben satisfacer la ecuación vectorial de onda (Ec. 2.3). Para encontrar la solución a dichas ecuaciones, se construye la siguiente función vectorial \mathbf{M} :

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{a}\psi),$$

en donde \mathbf{a} es un vector arbitrario con rotacional igual a cero y ψ es una función escalar. Como \mathbf{M} es el rotacional de un vector entonces se satisface que $\nabla \cdot \mathbf{M} = 0$, luego tras un poco de álgebra se encuentra que:

$$\nabla^2 \mathbf{M} + k^2 \mathbf{M} = \nabla \times [\mathbf{a}(\nabla^2 \psi + k^2 \psi)],$$

con $k^2 = \omega^2 \varepsilon \mu$, de tal manera que \mathbf{M} es la solución de la ecuación vectorial de onda si ψ es solución de la ecuación escalar de onda $\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0$. Ahora construimos otra función \mathbf{N} a partir de \mathbf{M} :

$$\mathbf{N} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}}{k},$$

cuya divergencia también es cero. La función \mathbf{N} satisface la ecuación de onda vectorial si \mathbf{M} la satisface. Resta entonces encontrar las soluciones a la ecuación de onda escalar. A ψ se le conoce como la función generatriz de los armónicos vectoriales \mathbf{M} y \mathbf{N} .

Lo que nos interesa es la solución para una partícula de forma esférica por lo que debemos resolver la ecuación de onda escalar en coordenadas esféricas r, θ, ϕ , y elegir al vector guía a como el radio vector \mathbf{r} para que $\mathbf{M} = \nabla \times (r\psi)$ sea la solución de la ecuación vectorial de onda en coordenadas esféricas. La ecuación escalar de onda en coordenadas esféricas se puede escribir como:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} + k^2 \psi = 0. \quad (2.24)$$

La función $\psi(r, \theta, \phi)$ se puede descomponer en la parte radial y en dos partes angulares de la siguiente forma:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi).$$

de tal manera que al sustituir ψ en la Ec.2.3.1 se obtienen las siguientes ecuaciones separadas:

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

en donde las constantes de separación m y n están determinadas por ciertas condiciones que ψ debe satisfacer. La solución general para la función generatriz ψ esta dada por:

$$\begin{aligned} \psi_{mn}^{mur} &= \cos m\phi P_n^m(\cos \theta) z_n(kr), \\ \psi_{mn}^{impur} &= \sin m\phi P_n^m(\cos \theta) z_n(kr). \end{aligned}$$

en donde $z_n(kr)$ es una función de tipo Bessel esférica de grado n , $P_n^m(\cos \theta)$ son los polinómios asociados de Legendre de grado n y orden m . Las constantes de separación n y m deben ser enteras puesto que al hacer una rotación de 2π en ϕ debemos encontrar las mismas expresiones. A partir de las soluciones encontradas para ψ se pueden generar los armónicos esféricos vectoriales los cuales se pueden escribir como:

$$\mathbf{M}_{mn}^{mur} = \nabla \times (r\psi_{mn}^{mur}), \quad \mathbf{M}_{mn}^{impur} = \nabla \times (r\psi_{mn}^{impur}),$$

$$\mathbf{N}_{nm}^{par} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}_{nm}^{par}}{k}, \quad \mathbf{N}_{nm}^{impar} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}_{nm}^{impar}}{k}.$$

De tal manera que cualquier campo que cumpla con la ecuación vectorial de onda puede ser desarrollado en una serie infinita de estas funciones.

Vamos ahora a calcular el campo dispersado, esto es, el campo en la región fuera de la esfera. En esta región para kr suficientemente grande las funciones Bessel convergen a cero. Escogemos funciones Bessel del tercer tipo o funciones esféricas de Hankel $h_n(\rho)$, ya que tienen un comportamiento asintótico de la forma de una onda esférica saliente tal como se requiere para la onda dispersada. Entonces el campo dispersado se puede escribir de la siguiente forma:

$$\mathbf{E}_{dis} = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (-b_n \mathbf{M}_{nm}^{impar(3)} + ia_n \mathbf{M}_{nm}^{par(3)}),$$

$$\mathbf{H}_{dis} = \frac{-k}{\omega \mu} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \mathbf{M}_{nm}^{impar(3)} + ib_n \mathbf{M}_{nm}^{par(3)}).$$

en donde el superíndice (3) indica el uso de las funciones de Hankel en las z_n . Dadas estas ecuaciones vectoriales para los campos dispersados quedan por determinar los coeficientes de dispersión a_n y b_n .

2.3.2. Coeficientes de dispersión y sección eficaz de dispersión.

En general para cada n existen cuatro incógnitas: a_n , b_n , c_n y d_n , los dos últimos son los coeficientes del campo adentro de la partícula, por lo que se necesitan cuatro ecuaciones independientes que corresponden a las condiciones de frontera proyectadas en sus componentes tangenciales. Dichas ecuaciones son las siguientes:

$$\mathbf{E}_{1\theta} = \mathbf{E}_{inc\theta} + \mathbf{E}_{dis\theta}, \quad \mathbf{E}_{1\phi} = \mathbf{E}_{inc\phi} + \mathbf{E}_{dis\phi},$$

$$\mathbf{H}_{1\theta} = \mathbf{H}_{inc\theta} + \mathbf{H}_{dis\theta}, \quad \mathbf{H}_{1\phi} = \mathbf{H}_{inc\phi} + \mathbf{H}_{dis\phi}.$$

las cuales se satisfacen en $r = a$, en donde a es el radio de la esfera y el subíndice 1 se refiere a los campos dentro de la esfera. Luego, después de cierto trabajo algebraico, aprovechando distintas propiedades de las funciones especiales y suponiendo que las permeabilidades magnéticas μ de los dos medios son iguales, se encuentran las siguientes expresiones para los coeficientes de dispersión a_n y b_n :

$$a_n = \frac{m\varphi_n(mx)\varphi_n''(x) - \varphi_n(x)\varphi_n''(mx)}{m\varphi_n(mx)\xi_n''(x) - \xi_n(x)\varphi_n''(mx)},$$

$$b_n = \frac{\varphi_n(mx)\varphi_n''(x) - m\varphi_n(x)\varphi_n''(mx)}{\varphi_n(mx)\xi_n''(x) - m\xi_n(x)\varphi_n''(mx)}.$$

Las funciones φ_n y ξ_n son las llamadas funciones de Riccati-Bessel definidas como: $\varphi_n(\nu) = \nu z_n(\nu)$ y $\xi_n(\nu) = \nu h_n(\nu)$, los superíndices p indican diferenciación respecto al argumento entre paréntesis que para el caso de a_n y b_n son: el parámetro de tamaño x y el índice de refracción relativo m , dados por

$$m = N_1/N, \quad y \quad x = ka = \frac{2\pi Na}{\lambda}.$$

Donde N_1 y N son los índices de refracción de la partícula y el medio respectivamente.

Si el medio que rodea a la partícula esférica es no absorbente, $W_{n\alpha}$ es independiente del radio de la esfera imaginaria que contiene a dicha partícula, por conveniencia escogemos el radio de esta superficie de integración en la zona de campo lejano. De tal manera que la expresión para la sección eficaz de dispersión C_{dis} se encuentra en la región de campo lejano ($kr \gg 1$). Bajo esta aproximación las expresiones para los campos dispersados se reducen por la forma asintótica de las funciones de Hankel. Además, la componente radial o longitudinal del campo se puede despreciar ya que decae como $1/r^2$ mientras que las componentes transversales decaen como $1/r$. Si se re-expresan los campos haciendo estas simplificaciones se encuentran las siguientes expresiones para las secciones eficaces de dispersión y extinción:

$$C_{dis} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_n (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2),$$

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_n (2n+1) \text{Re}\{a_n + b_n\}.$$

Para obtener resultados cuantitativos es necesario truncar estas series en un cierto valor de n y quedarse con un error.

2.4. Partículas pequeñas comparadas con λ y partículas no esféricas.

Si únicamente estuviésemos interesados en la dispersión y absorción por esferas, la teoría de Mie es una herramienta suficiente para estudiarlas sin necesidad de hacer ninguna aproximación. Sin embargo el problema más general que nos interesa es el estudio de la dispersión y absorción por partículas con geometrías arbitrarias. En años recientes se han desarrollado una serie de métodos para calcular la absorción y la dispersión por partículas no esféricas [8]. Estas partículas pueden tener formas regulares y fronteras caracterizadas por funciones suaves, o bien ser completamente irregulares. Tanto la teoría de Rayleigh [9] que se aplica a partículas pequeñas comparadas con la longitud de onda λ , como la óptica geométrica que combinada con la teoría de difracción es útil para estudiar partículas grandes comparadas con λ , son

herramientas conceptualmente simples y adecuadas para calcular propiedades ópticas dentro de sus límites respectivos. Sin embargo, es en medio de estos límites en donde la dificultad de estos cálculos se acrecienta y es también hacia donde se han dirigido la mayoría de los esfuerzos teóricos. Las teorías exactas, así como las técnicas numéricas para calcular los campos electromagnéticos dispersados se basan en resolver las ecuaciones de Maxwell. La búsqueda de una solución analítica exacta se basa en resolver la ecuación vectorial de Helmholtz utilizando la técnica de separación de variables. Desafortunadamente, esta técnica da como resultado una solución analítica solamente para algunos casos como la esfera isotrópica y homogénea[10], esferas concéntricas[11], esferas radialmente inhomogéneas [12], cilindros infinitos, elípticos e isotrópicos[13] y finalmente esferoides homogéneos e isotrópicos[14],[15]. La complejidad de estas soluciones analíticas les da un comportamiento muy semejante al de las soluciones numéricas exactas. En contraparte, la solución de los problemas asociados a la dispersión de luz por partículas de forma arbitraria y dimensiones del orden de λ son solubles con métodos numéricos. El tiempo de cómputo necesario para encontrar la solución puede llegar a ser excesivo, debido a esto se han desarrollado una serie de distintos métodos computacionales, más o menos precisos y eficientes, con el objetivo de resolver el problema de la dispersión por partículas no esféricas. Estas técnicas numéricas se dividen en dos grandes categorías: La primera utiliza los métodos de las ecuaciones diferenciales para calcular el campo dispersado resolviendo la ecuación de onda vectorial en la frecuencia (o el tiempo), ejemplos de estos métodos son el de elementos finitos (FEM)[16],[17], o las diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD) [18],[19]. En la otra categoría lo que se utiliza son métodos de ecuaciones integrales basados en la integral de superficie de la contraparte de la ecuaciones de Maxwell, como ejemplos tenemos el método de la ecuación integral de volumen (VIEM)[20],[21], el de la ecuación integral de Fredholm (FIEM)[22], el método de la Matriz-T[23], y la aproximación de dipolo discreto[24], de la cual hablaremos con detenimiento en el siguiente capítulo.

En esta sección presentamos distintas soluciones aproximadas para el estudio de algunas partículas, pequeñas comparadas con la longitud de onda, como lo son la esfera y el esferoide. También presentamos dos métodos más generales que permiten el estudio de propiedades ópticas de partículas arbitrarias, el primero de ellos, el de la representación espectral es útil para partículas pequeñas y el de la matriz-T de carácter completamente general.

2.4.1. Una esfera pequeña comparada con λ y la aproximación electrostática.

A las funciones ϕ , ξ y sus derivadas que aparecen en los coeficientes de dispersión a_n y b_n , es posible expandirlas en series de potencias y retener solamente los primeros términos. De tal manera que es posible escribir los cuatro primeros coeficientes de dispersión con una

precisión que incluye hasta términos de orden x^6 , en el parámetro de tamaño x , de la siguiente manera:

$$a_1 = -\frac{-i2x^3}{3} \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} - \frac{i2x^5}{5} \frac{(m^2 - 2)(m^2 - 1)}{(m^2 + 2)^2} \\ + \frac{4x^6}{9} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right)^2 + O(x^7), \\ b_1 = -\frac{ix^5}{15} (m^2 - 1) + O(x^7), \\ a_2 = -\frac{ix^5}{15} \left(\frac{m^2 - 1}{2m^2 + 3}\right) + O(x^7), \\ b_2 = O(x^7),$$

en donde $O(x^7)$ es el error y tomando la permeabilidad magnética de la esfera igual a la del medio que la rodea. De este conjunto de ecuaciones es posible ver que si $|mx| \ll 1$ entonces $|b_1| \ll |a_1|$, por lo que bajo esta suposición los elementos de la matriz de amplitud de dispersión, hasta orden x^3 , son:

$$S_1 = \frac{3}{2}a_1 \quad y \quad S_2 = \frac{3}{2}a_1 \cos \theta,$$

con a_1 que se reduce a:

$$a_1 = -\frac{i2x^3}{3} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right).$$

Ahora, si escribimos las eficiencias de extinción y dispersión tomando en cuenta términos hasta de orden x^4 , tenemos que:

$$Q_{ext} = 4xfm \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \left[1 + \frac{x^2}{15} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right) \frac{m^4 + 27m^2 + 38}{2m^2 + 3} \right] \right\} \\ + \frac{8}{3}x^4 Re \left\{ \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right)^2 \right\}. \quad (2.25)$$

$$Q_{dis} = \frac{8}{3}x^4 Re \left\{ \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right)^2 \right\}. \quad (2.26)$$

donde la eficiencia de absorción Q_{abs} queda determinada por $Q_{ext} - Q_{dis}$. Sin embargo, si $|m|x \ll 1$ es posible reducir la ecuación 2.25, de tal manera que al calcular Q_{abs} para x suficientemente pequeñas encontramos que:

$$Q_{abs} = 4xfm \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\}. \quad (2.27)$$

Si $(m^2 - 1)/(m^2 + 2)$ es una función que depende suavemente de la longitud de onda en un cierto intervalo (lo cual no siempre es cierto, como ocurre con las partículas metálicas) entonces si las partículas son suficientemente pequeñas

$$Q_{abs} \propto \frac{1}{\lambda} \quad y \quad Q_{dis} \propto \frac{1}{\lambda^4}.$$

Esto es, si la extinción es dominada por la absorción el espectro de extinción variará como $1/\lambda$, pero si es dominada por la dispersión su espectro variará como $1/\lambda^4$. En cualquier caso las longitudes de onda pequeñas son extinguidas más que las longitudes de onda grandes. Si la partícula es suficientemente pequeña estos resultados se mantienen independientemente de su forma y la dispersión es conocida como dispersión de Rayleigh. Es posible reescribir las Ecs. 2.27 y 2.26 en términos de las permitividades de la esfera ϵ_{rsf} y del medio que la rodea ϵ_{med} de tal manera que:

$$Q_{obs} = 4\pi Im \frac{\epsilon_{rsf} - \epsilon_{med}}{\epsilon_{rsf} + 2\epsilon_{med}} \quad y \quad Q_{dis} = \frac{8}{3} \pi^4 \left| \frac{\epsilon_{rsf} - \epsilon_{med}}{\epsilon_{rsf} + 2\epsilon_{med}} \right|^2.$$

Podemos reconocer a la cantidad $(\epsilon_{rsf} - \epsilon_{med})/(\epsilon_{rsf} + 2\epsilon_{med})$, la cual también aparece en el problema de una esfera inmersa en un campo eléctrico uniforme o estático. Esto sugiere una conexión entre la electrostática y la dispersión por partículas pequeñas comparadas con la longitud de onda.

Resolviendo el problema de una esfera homogénea e isotrópica colocada en un medio arbitrario en el cual existe un campo eléctrico uniforme [43], uno encuentra que el campo fuera de la esfera es la superposición del campo aplicado y el campo de un dipolo ideal con momento dipolar

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}_{aplicada}.$$

es decir, el campo aplicado induce un momento dipolar proporcional al campo. La constante de proporcionalidad es la polarizabilidad de la esfera dada por:

$$\alpha = 4\pi \epsilon_0 a^3 \frac{\epsilon_{rsf} - \epsilon_{med}}{\epsilon_{rsf} + 2\epsilon_{med}},$$

con a el radio de dicha esfera.

Ahora, lo que nos interesa es el problema de dispersión, en donde el campo aplicado es una onda plana que varía en el espacio y el tiempo. Puesto que tener una esfera en un campo electrostático es equivalente a tener un dipolo ideal, vamos a suponer que es posible reemplazar a la esfera por dicho dipolo. Además, es necesario utilizar las permitividades eléctricas adecuadas para la frecuencia de la onda incidente. De esta manera se encuentra que las secciones eficaces de extinción y dispersión están dadas por:

$$C_{ext} = 4\pi k Im \alpha \quad y \quad C_{dis} = \frac{8}{3} \pi k^4 |\alpha|^2. \quad (2.28)$$

con C_{ext} calculada bajo la suposición de que la dispersión es pequeña comparada con la absorción, es decir C_{ext} es básicamente C_{abs} . Examinemos con más detalle lo que ocurre: ya que para cualquier instante dado la amplitud de la onda que ilumina la esfera es $\mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, y si $x = ka \ll 1$, entonces $\exp(ika) \approx 1$, por lo que el campo es aproximadamente uniforme

en la región ocupada por la esfera. Sin embargo, en general no debemos esperar que el campo dentro de la esfera debido a una onda plana sea uniforme a menos que

$$2\pi aImN/\lambda \ll 1,$$

en donde N es el índice de refracción complejo. Luego, el campo variará en un tiempo característico del orden de $\tau = 1/\omega$, en donde ω es la frecuencia angular del campo incidente. El tiempo τ^* que se requiere para que una señal se propague a través de la esfera es del orden de $aReN/c$, con c la velocidad de la luz en el vacío y bajo la suposición de que la velocidad de grupo coincide con la velocidad de la señal, además de que la velocidad de grupo y de fase son aproximadamente iguales (condición que se satisface para longitudes de onda no muy cercanas a las bandas de absorción). Así pues, cuando el campo incidente varía, cada punto de la esfera recibirá simultáneamente el mensaje si $\tau^* \ll \tau$, o equivalentemente si

$$2\pi aReN/\lambda \ll 1.$$

Estas dos cantidades que involucran a la parte real e imaginaria del índice de refracción N pueden ser combinadas para que satisfagan una sola desigualdad:

$$|m|x \ll 1,$$

bajo esta condición nos encontramos en la llamada aproximación electrostática.

2.4.2. El elipsoide en la aproximación electrostática.

En el contexto de la aproximación electrostática es posible calcular el momento dipolar de una partícula de forma elipsoidal con semi-ejes $a \geq b \geq c$, y cuya superficie queda determinada por la ecuación $x^2/a^2 + y^2/b^2 + z^2/c^2 = 1$, la cual se encuentra inmersa en un campo electrostático en la dirección de uno de sus semi-ejes. Esencialmente lo que se hace es resolver la ecuación de Laplace en coordenadas elipsoidales y utilizar las condiciones de frontera para encontrar los potenciales tanto adentro como afuera de la partícula. Nuestro interés se centra en el potencial a una distancia r de la partícula, con la condición de que r sea mucho mayor que el semi-eje mayor del elipsoide, digamos a . Dicho potencial Φ_{elips} adquiere asintóticamente ($r \gg a$) la siguiente forma:

$$\Phi_{elips} \sim \frac{E_0 \cos \theta}{r^2} 4\pi \epsilon_0 abc \frac{\epsilon_{elips} - \epsilon_{med}}{3\epsilon_{med} + 3L_i(\epsilon_{elips} - \epsilon_{med})}.$$

en donde L_i , con $i = x, y, z$ es un factor geométrico que adelante explicaré con detalle. La ecuación para Φ_{elips} es posible reconocerla, análogamente como se hizo con la esfera, como el potencial de un dipolo con momento dipolar

$$p = 4\pi \epsilon_0 abc \frac{\epsilon_{elips} - \epsilon_{med}}{3\epsilon_{med} + 3L_i(\epsilon_{elips} - \epsilon_{med})} \mathbf{E}_0.$$

de tal manera que la polarizabilidad α_i del elipsoide en un campo electrostático paralelo a uno de sus semi-ejes principales i , con $i = x, y, z$, esta dada por:

$$\alpha_i = 4\pi\epsilon_0 abc \frac{\epsilon_{elips} - \epsilon_{med}}{3\epsilon_{med} + 3L_i(\epsilon_{elips} - \epsilon_{med})}$$

Resta mencionar que de los tres factores geométricos L_x , L_y y L_z únicamente dos son independientes ya que satisfacen la siguiente condición:

$$L_x + L_y + L_z = 1. \quad (2.29)$$

Una de las clases o familias de elipsoides es la de los esferoides, los cuales tienen dos de sus ejes de la misma longitud, de tal manera que solamente uno de los factores geométricos L_i es independiente. Los esferoides a su vez se dividen en dos tipos: los prolatos, para los cuales los semi-ejes menores son iguales ($b = c$) por lo que dos de las L_i son iguales, y que son generados rotando una elipse respecto a su semi-eje mayor; Y los oblatos para los cuales $a = b$, estos son generados rotando la elipse respecto al semi-eje menor. Si por comodidad suponemos que el semi-eje mayor a es paralelo al eje x , es posible encontrar expresiones analíticas para L_x y luego usando la Ec.2.29 determinar las L 's restantes. Dichas expresiones se escriben en términos de la excentricidad e y están dadas para un prolato por:

$$L_x = \frac{1 - e^2}{e^2} \left(-1 + \frac{1}{2e} \ln \frac{1 + e}{1 - e} \right) \quad \text{con} \quad e^2 = 1 - \frac{b^2}{a^2},$$

y para un oblatto:

$$L_x = \frac{g(e)}{2e^2} \left[\frac{\pi}{2} - \tan^{-1} g(e) \right] - \frac{g^2(e)}{2}, \quad \text{con}$$

$$g(e) = \left(\frac{1 - e^2}{e^2} \right)^{1/2}, \quad \text{y} \quad e^2 = 1 - \frac{c^2}{a^2}.$$

La forma de los oblatos va desde una esfera con $e = 0$, hasta un disco con $e = 1$. En el caso de los prolatos la forma va desde la esfera hasta una aguja con $e = 1$.

En los párrafos anteriores encontramos la polarizabilidad α_i referida a los ejes principales del elipsoide debido a que el campo aplicado era paralelo a estos. Cuando el campo aplicado \mathbf{E}_{apt} tiene una dirección arbitraria con respecto a los ejes principales del elipsoide el momento dipolar inducido puede escribirse de la siguiente manera:

$$\begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_x & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_y & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{apt,x} \\ E_{apt,y} \\ E_{apt,z} \end{pmatrix}, \quad (2.30)$$

en donde $E_{apt,x}$, $E_{apt,y}$ y $E_{apt,z}$ son las proyecciones, sobre los ejes principales del elipsoide, del campo aplicado. La Ec. 2.30 puede escribirse en forma compacta como:

$$\mathbf{p} = \overleftrightarrow{\alpha} \cdot \mathbf{E}_{apt}.$$

Aunque en general la polarizabilidad $\overleftrightarrow{\alpha}$ de un elipsoide es un tensor con 3x3 componentes es posible escribirlo en una base, la de los ejes principales del elipsoide, en la cual es diagonal.

2.4.3. La Representación Espectral (RE).

En este método se calcula la densidad de modos de un sistema compuesto por una partícula con geometría arbitraria y formada por entidades discretas las cuales se encuentran inmersas en una matriz o medio homogéneo en el cual existe un campo eléctrico cuasi-estático. Luego se relaciona la densidad de modos con la absorción de dicho sistema. La densidad de modos $g(s)$ se calcula en el contexto de la teoría de la representación espectral de la función dieléctrica inversa primero propuesta por Fuchs[36] y luego desarrollada por Fuchs y Barrera [38], y de la cual haremos una muy breve revisión.

Para un medio compuesto es posible escribir a la función dieléctrica efectiva $\epsilon_{ef}(k, \omega)$, de la siguiente manera:

$$\epsilon_{ef} = \epsilon_m \left(1 + f \int \frac{h(s)}{u-s} ds \right), \quad (2.31)$$

en donde ϵ_m es la función dieléctrica de la matriz en la cual se encuentra inmersa una cierta cantidad o fracción de llenado f de un material caracterizado por una función dieléctrica ϵ_1 . Esencialmente lo que se hace es pasar a una representación en modos normales en donde $h(s)$ es el peso de cada modo, s su posición o índice de modos y u la variable espectral definida por:

$$u \equiv -\left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon_m} - 1\right)^{-1}.$$

De tal manera que, si suponemos que la matriz es aire ($\epsilon_m = 1$ en cgs), podemos encontrar una ecuación que nos permitirá relacionar la densidad de modos $g(s)$ con la absorción. Dicha ecuación es la siguiente:

$$\frac{1}{f} \text{Im}(\epsilon_{ef} - 1) = \text{Im} \left(\int \frac{h(s)}{u-s} ds \right). \quad (2.32)$$

Definimos a la densidad de modos como:

$$g(S) \equiv \frac{1}{\pi} \text{Im} \left(\int_0^S \frac{h(s)}{u-s} ds \right).$$

Escribiendo a la función dieléctrica ϵ_{ef} en términos de la susceptibilidad eléctrica χ de la siguiente manera: $\epsilon_{ef} = 1 + 4\pi\chi^{ext}$, y puesto que para un medio muy diluido es posible expresar dicha susceptibilidad en términos de la fracción de llenado f , la polarizabilidad α_p de la partícula y una longitud o radio característico a de dicha partícula. Tenemos que:

$$4\pi\chi^{ext} = 3f \frac{\alpha_p}{a^3},$$

y escribiendo el volumen de la partícula como $V_p = 4\pi a^3/3$, finalmente encontramos que:

$$\frac{1}{f} \text{Im}(\epsilon_{ef} - 1) = \frac{4\pi}{V_p} \text{Im} \alpha_p.$$

De tal forma que es posible escribir a la densidad de modos como:

$$g(s) = \frac{4\pi}{V_p} \text{Im} \alpha_p . \quad (2.33)$$

y usando la definición de Q_{abs} y la Ec.2.28 con $C_{ext} = C_{abs}$, la cual es posible utilizar ya que la partícula está en un campo cuasi-estático, encontramos que existe la siguiente relación entre la eficiencia de absorción y la densidad de modos:

$$Q_{abs} = \frac{8\pi^2 a}{3 \lambda} g(s) . \quad (2.34)$$

en donde es posible expresar al índice de modos s en términos de la longitud de onda λ .

2.4.4. La Matriz T.

Este método se basa en la formulación de una ecuación integral para resolver el problema de dispersión por una partícula arbitraria y fue originalmente propuesto por Waterman[39]. La idea básica es que es posible expandir los campos incidente y dispersado en una serie infinita de armónicos esféricos vectoriales aun cuando la partícula tenga una forma y tamaño arbitrario. Luego, la linealidad de las ecuaciones de Maxwell y de las condiciones de frontera implica que los coeficientes del campo dispersado están relacionados linealmente con los coeficientes del campo incidente. La transformación lineal que conecta estos dos conjuntos de coeficientes es la llamada matriz T. A continuación expondremos brevemente las ideas y ecuaciones fundamentales que aparecen en este método.

Tomemos una partícula u objeto dispersor conformado por un material dieléctrico homogéneo con una superficie ∂V y un volumen interior V . Denotamos a un punto arbitrario con el vector de posición \mathbf{r} y a un punto en la superficie ∂V con \mathbf{r}' , además el número de onda k es $k = k_0 \sqrt{\epsilon \mu}$. En este método uno reemplaza al objeto dispersor por un conjunto de corrientes \mathbf{e} y \mathbf{h} sobre la superficie ∂V , dichas corrientes tienen un origen eléctrico en el caso de \mathbf{e} y magnético en el caso de \mathbf{h} . En este contexto la región interior del dispersor tiene un campo nulo debido al teorema de equivalencia de las corrientes superficiales. El campo total $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ se puede escribir como:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_{inc}(\mathbf{r}) + \nabla \times \int_{\partial V} \mathbf{G}(k_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \mathbf{e}(\mathbf{r}') d^2 r' - \nabla \times \nabla \times \int_{\partial V} \mathbf{G}(k_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \mathbf{h}(\mathbf{r}') d^2 r' , \quad (2.35)$$

en donde \mathbf{E}_{inc} es el campo eléctrico de la onda incidente y $\mathbf{G}(k_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ es la diada de Green para el espacio libre dada por:

$$\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left((\mathbf{1} - \mathbf{nn}) + \left(\frac{z}{k_0 r} - \frac{1}{k_0^2 r^2} \right) (\mathbf{1} - 3\mathbf{nn}) \right) \frac{e^{ik_0 r}}{4\pi \epsilon_0 r} ,$$

y con \mathbf{n} en vector unitario. Para determinar las corrientes superficiales se hace uso de la condición de campo eléctrico total nulo en el interior de ∂V . De tal manera que es posible desarrollar el campo eléctrico total sobre la superficie ∂V_{int} de una esfera inscrita en V como:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \sum_m \sum_{n > \max(1, |m|)} a_{mn} \mathbf{M}_{mn}^{(1)}(k_0 \mathbf{r}) + b_{mn} \mathbf{N}_{mn}^{(1)}(k_0 \mathbf{r}), \quad \mathbf{r} \in \partial V_{\text{int}} \in \partial V_{\text{int}}.$$

en donde los coeficientes de la expansión a_{mn} y b_{mn} son integrales de superficie que dependen de las corrientes \mathbf{e} y \mathbf{h} de la siguiente forma:

$$a_{mn}(\mathbf{e}, \mathbf{h}) = \frac{ik_0^2}{\pi} \int_{\partial V'} [\mathbf{e}(\mathbf{r}') \mathbf{N}_{-mn}^{(3)}(k_0 \mathbf{r}') + i \mathbf{h}(\mathbf{r}') \mathbf{M}_{-mn}^{(3)}(k_0 \mathbf{r}')] d^2 r',$$

$$b_{mn}(\mathbf{e}, \mathbf{h}) = \frac{ik_0^2}{\pi} \int_{\partial V'} [\mathbf{e}(\mathbf{r}') \mathbf{M}_{-mn}^{(3)}(k_0 \mathbf{r}') + i \mathbf{h}(\mathbf{r}') \mathbf{N}_{-mn}^{(3)}(k_0 \mathbf{r}')] d^2 r'.$$

La condición de campo total nulo en V resulta ser equivalente a la condición de que estos coeficientes a_{mn} , b_{mn} sean cero.

Una solución aproximada del problema de dispersión puede encontrarse aproximando las corrientes de superficie por un conjunto completo tangencial de funciones vectoriales esféricas, de la siguiente manera:

$$\mathbf{e}_{\hat{x}} \approx \mathbf{n} \times \mathbf{M}_{mn}^{(1)}(k \mathbf{r}) - i \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} \mathbf{n} \times \mathbf{N}_{mn}^{(1)}(k \mathbf{r}),$$

$$\mathbf{h}_{\hat{x}} \approx \mathbf{n} \times \mathbf{N}_{mn}^{(1)}(k \mathbf{r}) - i \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} \mathbf{n} \times \mathbf{M}_{mn}^{(1)}(k \mathbf{r}),$$

con los índices $m = -M$ a M y $n \geq \max(1, |m|)$ a N . Y considerando el siguiente conjunto de ecuaciones truncadas:

$$a_{mn}(\mathbf{e}_{\hat{n}}, \mathbf{h}_{\hat{n}}) = 0,$$

$$b_{mn}(\mathbf{e}_{\hat{n}}, \mathbf{h}_{\hat{n}}) = 0$$

en donde \hat{n} es un subíndice complejo que incorpora a M y N , y \mathbf{n} es el vector unitario normal a ∂V en la dirección hacia afuera. Este conjunto de ecuaciones nos permite encontrar las amplitudes de las corrientes de superficie como solución a un sistema de ecuaciones lineales. Y una vez que conocemos las corrientes usando la ecuación 2.35 podemos encontrar el campo lejano que buscamos y a partir de éste calcular las eficiencias de extinción, absorción y dispersión.

2.5. Resumen del capítulo.

A lo largo de este capítulo presentamos una serie de conceptos útiles para estudiar el problema de la interacción de la luz con una partícula de tamaño, forma y propiedades

ópticas determinadas. Definimos el problema del esparcimiento de luz por dicha partícula y estudiamos los conceptos de extinción, absorción y dispersión de una onda electromagnética. Hacemos un breve estudio de la teoría de Mie, útil para calcular la dispersión y absorción por una partícula esférica inmersa en un medio homogéneo. Además, presentamos distintas soluciones aproximadas, útiles para el estudio de las propiedades ópticas de algunas partículas pequeñas comparadas con la longitud de onda de la luz incidente. También presentamos dos métodos que permiten el estudio de propiedades ópticas de partículas con formas arbitrarias, el primero de ellos, el de la representación espectral (RE), es útil para partículas pequeñas. El otro método, el de la matriz-T es de carácter general.

En el siguiente capítulo estudiaremos la aproximación de dipolo discreto. Esta aproximación es la herramienta fundamental con la cual calculamos distintas propiedades ópticas de partículas con diversas formas y tamaños.

Capítulo 3

Aproximación de dipolo discreto (DDA)

3.1. Introducción.

La posibilidad de fabricar estructuras de baja dimensionalidad, tales como nanopartículas de geometrías variadas, y sus aplicaciones tanto reales como potenciales, hacen necesaria una mejor comprensión de los fenómenos físicos que ocurren a esta escala. El tamaño, la morfología y la composición de dichas estructuras son parámetros cruciales para determinar sus propiedades físicas. Este capítulo lo dedicaremos al estudio de la aproximación de dipolo discreto o DDA por sus siglas en inglés (Discrete Dipole Approximation). Este es un método flexible que nos permite estudiar la dispersión y absorción de ondas electromagnéticas por partículas o blancos de formas arbitrarias y cuyas dimensiones son comparables a las longitud de la onda incidente. La aproximación de dipolo discreto fue originalmente propuesta por Purcell y Pennyacker [25] en 1973 y desde entonces ha tenido una serie de mejoras como lo son el incluir en las polarizabilidades de los dipolos una corrección radiativa [26],[27], [28], o el utilizar la transformada rápida de Fourier para hacer más eficiente el cálculo[29]. Draine, Flatou y Goodman y otros autores han hecho importantes aportaciones al desarrollo de esta aproximación, la cual ha sido aplicada al estudio de una amplia variedad de problemas tales como: El estudio de granos de polvo interestelar [30], el estudio de cristales de hielo en la atmósfera[31], el estudio de células de sangre humana[32], nanopartículas metálicas y sus agregados [33]. Además de que promete ser una herramienta con una gama muy amplia de aplicaciones que van desde la fotónica[34], hasta el estudio de nanomáquinas y biosensores[35].

La aproximación de dipolo discreto tiene la ventaja de ser conceptualmente simple y permitir calcular, además de la absorción, la dispersión de luz por partículas con dimensiones mayores o comparables con la longitud de onda de la luz incidente. Esta es una ventaja re-

specto respecto al formalismo de la representación espectral (RE)[36], y a las soluciones que es posible encontrar en el contexto de la aproximación cuasi-estática (ACE). La más importante ventaja de DDA es que permite el estudio de partículas inhomogéneas, anisotrópicas y de forma arbitraria. Las desventajas son su precisión numérica limitada, la lenta convergencia de resultados al aumentar el número de dipolos necesarios para simular un dispersor y la necesidad de repetir el cálculo cada vez que la dirección de incidencia cambia.

En este capítulo estudiaremos las ideas fundamentales en las que se basa esta aproximación y también la estructura formal sobre la que se apoya el código DDSCAT[37] de Draine y Flatau, que utiliza la aproximación de dipolo discreto para el cálculo de distintas propiedades ópticas de partículas con geometrías arbitrarias.

3.2. La Aproximación de Dipolo Discreto (DDA).

Esta aproximación consiste esencialmente en discretizar a una partícula sólida asignándole a cada elemento discreto una unidad polarizable. Es decir, aproximamos a la partícula por un conjunto de N dipolos puntuales colocados sobre una red, de tal manera que el espaciamiento entre dichos dipolos sea pequeño comparado con la longitud de la onda incidente (Fig. 3.1). Cada dipolo oscila en respuesta a la onda plana incidente y al campo eléctrico debido al resto de dipolos que forman el arreglo. Esto es, el campo que excita a cada dipolo es la superposición del campo incidente y el campo dispersado por el resto de dipolos, de tal forma que resulta un sistema de N ecuaciones lineales acopladas para los N campos que excitan a los N dipolos. La solución numérica de este sistema se emplea para calcular el campo total dispersado. El código DDSCAT de Draine y Flatau lo que hace es encontrar una solución autoconsistente para este conjunto de dipolos acoplados y conducidos por un campo externo, encontrando la solución al conjunto de ecuaciones lineales acopladas correspondiente.

La idea de Purcell y Pennyacker consiste en colocar al conjunto de N dipolos individuales en los sitios de una red cúbica, de tal forma que asemejen la forma de la partícula dispersora. Supongamos que tenemos un arreglo de N entidades polarizables cada una de ellas caracterizada por un tensor complejo de polarizabilidad $\overleftrightarrow{\alpha}_i$, con $i = 1, 2, \dots, N$, el cual depende de la frecuencia ω . Cada dipolo se encuentra ocupando la posición \mathbf{r}_i del arreglo en el cual dos sitios contiguos de la red están separados por una distancia d_0 . El sistema es excitado por una onda monocromática incidente de la forma $\mathbf{E}_{inc} e^{-i\omega t}$. De tal manera que cada entidad polarizable del sistema esta expuesta a un campo eléctrico que tiene dos contribuciones, una debida a la radiación del campo incidente y otra debida al campo de radiación del resto de los $N - 1$ dipolos. La suma de ambos campos es el llamado campo local. El momento dipolar inducido \mathbf{P}_i que resulta de la interacción con el campo local que

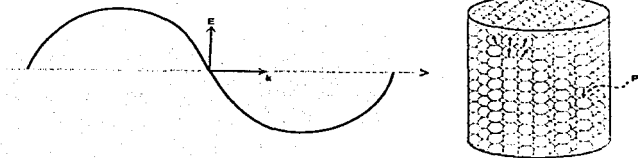


Figura 3.1: Objeto dispersor simulado por un conjunto de dipolos colocados sobre una red. actúa sobre dicho dipolo es:

$$\mathbf{P}_i = \overline{\alpha}_i^e \cdot \mathbf{E}_{loc}(\mathbf{r}_i), \quad (3.1)$$

en donde el campo local $\mathbf{E}_{loc}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{E}_{loc,i}$ tiene las dos contribuciones mencionadas, es decir:

$$\mathbf{E}_{loc,i} = \mathbf{E}_{inc,i} + \mathbf{E}_{dip,i}. \quad (3.2)$$

$\mathbf{E}_{inc,i}$ es el campo incidente en la posición i debido a una onda plana y que está dado por:

$$\mathbf{E}_{inc,i} = \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i - i\omega t). \quad (3.3)$$

con \mathbf{k} el vector de la onda incidente y \mathbf{E}_0 su amplitud. El campo de radiación del resto de dipolos $\mathbf{E}_{dip,i}$ se puede escribir como:

$$\mathbf{E}_{dip,i} = - \sum_{j \neq i} \mathbf{A}_{ij} \cdot \mathbf{P}_j, \quad (3.4)$$

en donde $\mathbf{A}_{ij} \cdot \mathbf{P}_j$ es la contribución al campo eléctrico en la posición i debido al dipolo en la posición j , este término está dado por la siguiente expresión:

$$\mathbf{A}_{ij} \cdot \mathbf{P}_j = \frac{c^{ikr_{ij}}}{r_{ij}^3} \{ k^2 \mathbf{r}_{ij} \times (\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{P}_j) + \frac{1 - ikr_{ij}}{r_{ij}^2} [r_{ij}^2 \mathbf{P}_j - 3\mathbf{r}_{ij}(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{P}_j)] \}, \quad (3.5)$$

Para $j \neq i$, y en donde $k = \omega \sqrt{\epsilon_l l}$, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ y $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. Esta expresión (Ec. 3.5) toma en cuenta efectos de retardamiento. También es posible escribir a la matriz de interacción

dipolar \mathbf{A}_{ij} cuyos elementos son matrices de 3×3 en términos de las siguientes diadas:

$$\mathbf{A}_{ij} = \frac{e^{ikr_{ij}}}{r_{ij}^3} \{k^2(r_{ij}^2 \mathbf{u} - \mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij}) + \frac{1 - ikr_{ij}}{r_{ij}^2} (3\mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij} - r_{ij}^2 \mathbf{u})\}, \quad (3.6)$$

para $j \neq i$ y en donde \mathbf{u} es la diada unitaria. Resta mencionar que esta matriz de interacción dipolar es simétrica como lo sugiere la Ec.3.6, es decir: $(\mathbf{A}_{ij})_{lm} = (\mathbf{A}_{ji})_{ml}$ y en donde los subíndices enteros m y l corren de 1 a 3. Ahora, si definimos a las matrices \mathbf{A}_{ii} como:

$$\mathbf{A}_{ii} = \alpha_i^{-1}, \quad (3.7)$$

es posible formular el problema en forma compacta resultando un conjunto de N ecuaciones lineales inhomogéneas vectoriales y complejas, dado por:

$$\sum_{j=1}^N \mathbf{A}_{ij} \cdot \mathbf{P}_j = \mathbf{E}_{inc,i} \quad (3.8)$$

$$\sum_{j=1}^N \mathbf{A}_{Nj} \cdot \mathbf{P}_j = \mathbf{E}_{inc,N}.$$

Si además definimos a los siguientes vectores $3N$ -dimensionales: $\mathbf{P} = (\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \dots, \mathbf{P}_N)$ y $\mathbf{E}_{inc} = (\mathbf{E}_{inc,1}, \mathbf{E}_{inc,2}, \dots, \mathbf{E}_{inc,N})$, junto con la matriz simétrica de $3N \times 3N$ dada por $\mathbf{A} = \mathbf{A}_{3-1,3-1} = (\mathbf{A}_{ij})_{3-1,3-1}$ podemos formular una sola ecuación matricial:

$$\mathbf{A}\mathbf{P} = \mathbf{E}_{inc}. \quad (3.9)$$

Existen distintas técnicas para resolver la ecuación 3.9 para el vector desconocido \mathbf{P} , una de ellas es la inversión directa de la matriz \mathbf{A} sin embargo, si N es grande esto puede resultar en una labor que demanda excesivos recursos. Otra solución consiste en utilizar una técnica iterativa para encontrar \mathbf{P} de manera aproximada. Los métodos de inversión directa demandan recursos de computo en forma proporcional a N^3 , mientras que los métodos iterativos lo hacen en forma proporcional a N^2 . Debido a esto, si los valores de N son grandes, es más conveniente utilizar los métodos iterativos.

Lo que buscamos entonces, es una solución iterativa o autoconsistente para el conjunto de N momentos dipolares \mathbf{P}_i , que satisfaga la ecuación 3.1. A partir de estos vectores es posible calcular la matriz de dispersión, la intensidad y polarización del campo de radiación, así como las secciones eficaces de extinción, absorción y dispersión.

3.3. Secciones eficaces y momentos dipolares.

Vamos ahora a escribir las secciones eficaces en términos de los momentos dipolares \mathbf{P} , de las entidades polarizables que conforman a la partícula dispersora. También, en el límite de onda larga, escribiremos dichas secciones eficaces en términos de la polarizabilidad del dispersor.

Sabemos que en la zona de campo lejano o zona de radiación, podemos escribir al campo eléctrico radiado por un dipolo[43] como

$$\mathbf{E}_{dip}(\mathbf{r}) = k^2 \frac{e^{ikr}}{r} \{(\hat{\mathbf{e}}_r \times \mathbf{P}_{dip}) \times \hat{\mathbf{e}}_r - \hat{\mathbf{e}}_r \times \mathbf{M}_{dip}\},$$

en donde los momentos dipolar eléctrico y magnético del dipolo son \mathbf{P}_{dip} y \mathbf{M}_{dip} respectivamente. Si tenemos un conjunto de N dipolos agrupados, todos con momento magnético $\mathbf{M}_{dip} = 0$, podemos escribir al campo eléctrico dispersado por ellos, en la zona lejano, como la suma de los campos radiados por cada uno de ellos, es decir:

$$\mathbf{E}_{dis}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N k^2 (\hat{\mathbf{e}}_r \times \mathbf{P}_j) \times \hat{\mathbf{e}}_r \frac{e^{ikr}}{r} = \frac{e^{ikr}}{-ikr} jk^3 \sum_{j=1}^N \hat{\mathbf{e}}_r \times (\hat{\mathbf{e}}_r \times \mathbf{P}_j). \quad (3.10)$$

Donde hemos supuesto que la distancia r entre el conjunto de dipolos y el lugar en que se calcula el campo es aproximadamente la misma para cada dipolo, es decir $r \approx r - \hat{\mathbf{e}}_r \cdot \mathbf{r}_j \approx \sqrt{r^2 + r_j^2 - 2r \cdot \mathbf{r}_j}$. Ahora, sabemos que de acuerdo a la Ec.2.20 podemos escribir al campo dispersado en términos del vector de amplitud de dispersión \mathbf{T} como

$$\mathbf{E}_{dis}(\mathbf{r}) = \frac{e^{ikr}}{-ikr} \mathbf{T}.$$

De tal forma que es posible identificar al vector de amplitud de dispersión como:

$$\mathbf{T} = ik^3 \sum_{j=1}^N [\hat{\mathbf{e}}_r \times (\hat{\mathbf{e}}_r \times \mathbf{P}_j)]. \quad (3.11)$$

y utilizando la Ec. 2.19 para la sección eficaz de extinción podemos escribir:

$$\begin{aligned} C_{ext} &= \frac{4\pi}{k^2 |\mathbf{E}_{inc}|^2} \text{Re} [(\mathbf{E}_{inc}^* \cdot \mathbf{T})_{\theta=0}] = \frac{4\pi k}{|\mathbf{E}_j|^2} \int m \left[\sum_j \mathbf{E}_{inc}^* \cdot (\hat{\mathbf{e}}_r \times (\hat{\mathbf{e}}_r \times \mathbf{P}_j)) \right]_{\theta=0} \\ &= -\frac{4\pi k}{|\mathbf{E}_{inc}|^2} \int m \left[\sum_j \mathbf{E}_{inc}^* \cdot [(\hat{\mathbf{e}}_r \cdot \mathbf{P}_j) \hat{\mathbf{e}}_r - \mathbf{P}_j] \right]_{\theta=0} \\ &= -\frac{4\pi k}{|\mathbf{E}_{inc}|^2} \int m \sum_j [(\mathbf{E}_{inc}^* \cdot \hat{\mathbf{e}}_z) (\hat{\mathbf{e}}_z \cdot \mathbf{P}_j) - \mathbf{E}_{inc} \cdot \mathbf{P}_j]. \end{aligned} \quad (3.12)$$

en donde, por simplicidad, en la última igualdad tomamos la dirección de incidencia a lo largo del eje Z , esto es $\hat{\mathbf{k}} = \hat{\mathbf{e}}_z$. Puesto que $\mathbf{E}_i^* \cdot \hat{\mathbf{e}}_z = 0$, podemos finalmente escribir una expresión para la sección eficaz de extinción en términos del campo incidente y de los momentos dipolares de los N dipolos [26], dicha expresión es:

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{|\mathbf{E}_{inc}|^2} \sum_{j=1}^N \text{Im} [\mathbf{E}_{inc}^* \cdot \mathbf{P}_j]. \quad (3.13)$$

Y puede ser interpretada como la potencia total extraída de la onda incidente.

De igual forma, utilizando la Ec. 2.22 para la sección eficaz de dispersión y la expresión para el vector de amplitud de dispersión en términos de los momentos dipolares dada por la Ec. 3.11, podemos escribir:

$$\begin{aligned} C_{dis} &= \frac{1}{k^2 |\mathbf{E}_{inc}|^2} \int_{4\pi} |\mathbf{T}|^2 d\Omega = -\frac{k^4}{|\mathbf{E}_{inc}|^2} \int_{4\pi} \left| \sum_{j=1}^N \hat{\mathbf{e}}_r \times (\hat{\mathbf{e}}_r \times \mathbf{P}_j) \right|^2 d\Omega \\ &= \frac{k^4}{|\mathbf{E}_{inc}|^2} \int_{4\pi} \left| \sum_{j=1}^N \hat{\mathbf{e}}_{r_j} (\hat{\mathbf{e}}_{r_j} \cdot \mathbf{P}_j) - \mathbf{P}_j \right|^2 d\Omega. \end{aligned} \quad (3.14)$$

La sección eficaz de absorción se encuentra sumando la potencia absorbida por cada dipolo, la cual es:

$$W_{abs}^{dip} = \frac{1}{2} \frac{k}{\omega \mu} \text{Re} \int_V \mathbf{J}^* \cdot \mathbf{E} dV.$$

en donde \mathbf{J} es la densidad de corriente, que para un dipolo puntual colocado en la posición \mathbf{r}_j , es $\mathbf{J} = -i\omega \mathbf{P} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ con \mathbf{P} el momento dipolar, ω la frecuencia y en donde \mathbf{E} es el campo que actúa sobre dicho dipolo. De tal manera que:

$$W_{abs}^{dip} = \frac{1}{2} \frac{k}{\omega \mu} \text{Re} [i\omega \mathbf{P}^* \cdot \mathbf{E}] = \frac{1}{2} \frac{k}{\omega \mu} \text{Re} [i\omega \mathbf{P}^* \cdot \alpha^{-1} \mathbf{P}] = -\frac{k}{2\mu} |\mathbf{P}|^2 \text{Im} \left[\frac{1}{\alpha} \right] = \frac{k}{2\mu} |\mathbf{P}|^2 \frac{\alpha''}{|\alpha|^2}. \quad (3.15)$$

Luego, sumando sobre todos los dipolos para encontrar la potencia total absorbida y suponiendo que el conjunto de dipolos está caracterizado por la misma polarizabilidad compleja $\alpha(\omega) = \alpha = \alpha' + i\alpha''$, tenemos que la potencia total absorbida es:

$$W_{abs} = \frac{k}{2\mu} \sum_{j=1}^N |\mathbf{P}_j|^2 \frac{\alpha''}{|\alpha|^2}. \quad (3.16)$$

Puesto que la sección eficaz de absorción se puede escribir como $C_{abs} = W_{abs}/I_i$, con el flujo incidente I_i está dado por $I_i = \frac{1}{2} \frac{k}{\omega \mu} |\mathbf{E}_{inc}|^2$. Entonces podemos escribir a C_{abs} para el conjunto de N dipolos como:

$$C_{abs} = \frac{\omega}{|\mathbf{E}_i|^2} \frac{\alpha''}{|\alpha|^2} \sum_j |\mathbf{P}_j|^2.$$

Si conocemos previamente las secciones eficaces de extinción y absorción podemos calcular la sección eficaz de dispersión utilizando la Ec. 2.16, es decir calculando $C_{dis} = C_{ext} - C_{abs}$, lo que nos da:

$$\begin{aligned} C_{dis} &= \frac{4\pi k}{|\mathbf{E}_i|^2} \sum_j \text{Im} [\mathbf{E}_{i,j} \cdot \mathbf{P}_j] - \frac{\omega}{|\mathbf{E}_i|^2} \frac{\alpha''}{|\alpha|^2} \sum_j |\mathbf{P}_j|^2 \\ &= \frac{4\pi k}{|\mathbf{E}_i|^2} \sum_j \left[\text{Im} [\mathbf{E}_{i,j} \cdot \mathbf{P}_j] - \frac{\sigma}{4\pi} \frac{\alpha''}{|\alpha|^2} |\mathbf{P}_j|^2 \right]. \end{aligned} \quad (3.17)$$

3.3.1. Secciones eficaces y polarizabilidad del dispersor.

Estamos también interesados en calcular las secciones eficaces en términos de la polarizabilidad del objeto dispersor. Esto resulta posible en el límite longitud de onda larga en donde el campo dispersado tiene únicamente una componente dipolar, de tal manera que es posible escribir al vector de amplitud de dispersión como:

$$\mathbf{T} = ik^3 [\hat{\mathbf{e}}_r \times (\hat{\mathbf{e}}_r \times \mathbf{P})], \quad (3.18)$$

en donde es importante resaltar que \mathbf{P} es el *momento dipolar total* por unidad de volumen, inducido en el objeto dispersor y que en la aproximación lineal esta dado por:

$$\mathbf{P} = \overset{\vee}{\alpha} \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{inc}. \quad (3.19)$$

De tal forma que \mathbf{P} se define en términos de la polarizabilidad de la partícula u objeto dispersor a la cual designamos como $\overset{\vee}{\alpha}$. Ahora, si colocamos a la expresión para el momento dipolar total en la ecuación que nos permite calcular la sección eficaz de extinción en términos de \mathbf{P} (Ec.3.19), encontramos que:

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{|\mathbf{E}_{inc}|^2} \text{Im} [\mathbf{E}_{inc}^* \cdot \overset{\vee}{\alpha} \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{inc}]. \quad (3.20)$$

Por otro lado tenemos que la potencia absorbida por una partícula con momento dipolar total \mathbf{P} (Ec.3.15), se puede escribir como:

$$W_{abs} = \frac{1}{2} \frac{k}{\omega \mu} \text{Re} [i\omega \mathbf{E}_{inc} \cdot \mathbf{P}^*] = \frac{k}{2\mu} \text{Im} [\mathbf{E}_{inc} \cdot \overset{\vee}{\alpha} \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{inc}^*].$$

Y recordando la definición para la sección eficaz de absorción tenemos que

$$C_{abs} = \frac{W_{abs}}{I_{inc}} = \frac{\omega}{|\mathbf{E}_{inc}|^2} \text{Im} [\mathbf{E}_{inc}^* \cdot \overset{\vee}{\alpha} \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{inc}], \quad (3.21)$$

lo que nos indica que la Ec.3.20 para la sección eficaz de extinción C_{ext} es válida únicamente cuando la dispersión es mucho menor que la absorción, lo cual ocurre en general cuando

la partícula es mucho más pequeña que la longitud de onda del campo incidente, es decir cuando estamos en el límite de longitud de onda larga como supusimos al principio de esta sección. Podemos entonces afirmar que si la partícula es más pequeña que la longitud de onda del campo incidente, las secciones eficaces de extinción y de absorción son casi iguales, esto es $C_{ext} \approx C_{abs}$. En esta aproximación podemos calcular la sección eficaz de dispersión directamente utilizando las definiciones para C_{dis} y \mathbf{P} dadas por las ecuaciones 2.22 y 3.19 respectivamente, de tal manera que

$$\begin{aligned} C_{dis} &= \frac{1}{k^2 |\mathbf{E}_i|^2} \int_{4\pi} |\mathbf{T}|^2 d\Omega = \frac{k^4}{|\mathbf{E}_{inc}|^2} \int_{4\pi} |\hat{\mathbf{e}}_r \times (\hat{\mathbf{e}}_r \times \mathbf{P})|^2 d\Omega = \frac{4\pi k^4}{|\mathbf{E}_{inc}|^2} \frac{2}{3} |\mathbf{P}|^2 \\ &= \frac{4\pi k^4}{|\mathbf{E}_{inc}|^2} \frac{2}{3} (\hat{\mathbf{e}}_V^* \cdot \mathbf{E}_{inc}^*) \cdot (\hat{\mathbf{e}}_V \cdot \mathbf{E}_{inc}). \end{aligned}$$

El hecho de poder escribir a las secciones eficaces de dispersión y absorción en términos de la polarizabilidad del objeto dispersor suponiendo que estamos en un régimen de longitud de onda larga resulta útil para encontrar la polarizabilidad de los dispersores si conocemos sus secciones eficaces. Esto puede resultar de mucha ayuda si tratamos de caracterizar partículas pequeñas o nanopartículas.

3.4. Validez de la aproximación de dipolo discreto.

Existe una serie de arbitrariedades, de alguna forma justificadas, en la construcción de un arreglo de dipolos puntuales el cual intenta semejar o representar a la partícula dispersora de geometría arbitraria. Pensamos de nuevo en una partícula, de forma arbitraria, con un volumen V la cual es aproximada por un arreglo de N dipolos discretos. Nos resultará útil caracterizar el tamaño de dicho objeto por su radio equivalente o efectivo, el cual definiremos como:

$$a_{ef} = \left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{1/3}, \quad (3.22)$$

y que corresponde al radio de una esfera de igual volumen. De tal manera que la distancia entre dos dipolos vecinos cercanos se puede escribir como:

$$d = \left(\frac{4\pi}{3N}\right)^{1/3} a_{ef}. \quad (3.23)$$

Para que el modelo de dipolos sea una buena aproximación a la partícula es necesario que el número de dipolos N sea lo suficientemente grande para que la frontera del arreglo cúbico simule satisfactoriamente la forma de la partícula. Esto es equivalente a pensar que la distancia entre dipolos d debe de ser pequeña comparada con el radio efectivo a_{ef} . Ahora, como el tiempo de cómputo necesario para resolver el sistema de dipolos acoplados es proporcional a N^2 , es necesario encontrar un valor de N que de alguna manera sea el mínimo de una

cierta función $F(N)$ que mide la irregularidad o granularidad de la superficie. Por otro lado, el grado en el cual la granularidad de la superficie puede llevar a imprecisiones numéricas, al resolver las ecuaciones para las \mathbf{P}_j 's, depende de los valores de las funciones dieléctricas del material a través de las polarizabilidades $\alpha(\omega)$. Tenemos entonces que no resulta claro el número de dipolos que se requieren para aproximar a una partícula o como escoger las polarizabilidades de los dipolos.

Draine[26] encuentra empíricamente que el error debido a la granularidad, en el límite de cero frecuencia, escala aproximadamente como $N^{-1/3}$. También, basado en una cantidad limitada de cálculos numéricos hechos para esferas o pseudo-esferas en este régimen, estima que para mantener el error fraccional en una cantidad menor a Δ la partícula debe de satisfacer el siguiente criterio:

$$N > N_{\min} \approx 60 |n - 1|^3 (\Delta/0.1)^{-3}. \quad (3.24)$$

en donde n es el índice de refracción complejo, y en general dependiente de la frecuencia, del material del cual está hecha la partícula. La estimación para N_{\min} en este criterio es aplicable a esferas, para otras formas convexas este factor diferirá por un factor del orden de la unidad. La fuerte dependencia del índice de refracción, o de la cantidad $|n - 1|$, nos indica que los cálculos hechos para materiales con índices de refracción grandes deben de realizarse con un número grande de dipolos si buscamos tener errores fraccionales aceptables.

Una condición necesaria para que un arreglo de dipolos dado sea una buena representación de la partícula homogénea que simula, es que la longitud de la escala de variación del campo eléctrico incidente en la partícula sea suficientemente grande comparada con la distancia de separación entre dipolos d . Lo que se busca es que cada dipolo esté sujeto a un campo eléctrico externo cuyas variaciones en el espacio sean muy suaves (Fig. 3.2).

Para un valor específico de ka_{eq} y para un índice de refracción n dado, resulta útil un criterio que permita estimar el número N de dipolos que se requieren para que el modelo nos de una buena aproximación. Una condición necesaria es que d sea pequeña no solamente comparada con la longitud de onda en el vacío $2\pi/k$, sino también con la longitud de onda en el material, es decir

$$d < 2\pi/k \operatorname{Re}(n). \quad (3.25)$$

En el caso de que el material presente absorción otra condición necesaria es que d sea pequeña comparada con la longitud de atenuación de la onda electromagnética incidente que presenta el material que constituye a la partícula, esto es

$$d < 2\pi/k \operatorname{Im}(n). \quad (3.26)$$

Un criterio simple propuesto por Draine ([26]) y que junta las dos condiciones anteriores sugiere que:

$$kd|n| < \beta. \quad (3.27)$$

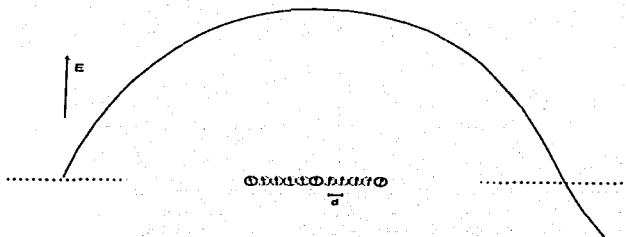


Figura 3.2: La escala de variación del campo incidente debe de ser grande comparada con la distancia de separación entre dipolos.

en donde β es un parámetro del orden de la unidad, depende del grado de precisión deseada y que se puede estimar como $\beta \approx \Delta/0.1$, Δ es el error fraccional deseado. De tal manera que es posible obtener una condición sobre el número de dipolos N , la cual se puede escribir como:

$$N \gtrsim \frac{4\pi}{3} (ka_{ef})^3 |n|^3 (\Delta/0.1)^{-3}. \quad (3.28)$$

Esta condición nos dice que si queremos calcular la dispersión para partículas con valores grandes de ka_{ef} , o para partículas hechas de materiales, como los conductores, con valores grandes de $|n|$, entonces necesitaremos también usar un número grande de dipolos. Este criterio (3.28) resultará necesario más no suficiente para obtener buenos resultados al utilizar DDA.

Ya que el método de dipolos discretos reemplaza un volumen cúbico d^3 del material contenido en el objeto dispersor por un dipolo *eléctrico* puntual, de tal manera que efectos debidos a posibles dipolos magnéticos son despreciados. Sin embargo, incluso para materiales no magnéticos, el momento magnético inducido asociado a un volumen d^3 de material puede no ser despreciable si el material presenta una buena conductividad eléctrica[26]. En particular la absorción debida a dipolos magnéticos puede ser comparable a la debida a dipolos eléctricos. Para estimar la importancia relativa de la absorción por dipolos magnéticos tomemos un volumen esférico de radio $r = (3/4\pi)^{1/3}d$ el cual tiene el mismo volumen que la celda unitaria de DDA. Para dicha esfera la razón de la absorción debida al dipolo magnético C_{abs}^m respecto a la absorción debida al dipolo eléctrico C_{abs}^e , esta dada por[10]:

$$\frac{C_{abs}^m}{C_{abs}^e} \approx \frac{(kr)^2}{90} [\{ (Re\varepsilon) + 2 \}^2 + (Im\varepsilon)^2], \quad (3.29)$$

en donde la función dieléctrica que caracteriza a la esfera es $\varepsilon = Re\varepsilon + iIm\varepsilon$ y que está conectada con el índice de refracción n de la siguiente manera: $\varepsilon = n^2$. Como los efectos del dipolo magnético resultan importantes solo si $|\varepsilon| \gg 1$, podemos reemplazar a la cantidad $\{ (Re\varepsilon) + 2 \}^2 + (Im\varepsilon)^2$ por $|n|^4$. De tal forma que, si imponemos la condición de que los efectos debidos a los dipolos magnéticos sean ínfimos en comparación con los efectos debidos a los dipolos eléctricos, esto es $C_{abs}^m/C_{abs}^e < \Delta$, es posible obtener un criterio sobre el número de dipolos N que se requieren para simular adecuadamente bajo estas condiciones a una partícula. Dicho criterio es el siguiente:

$$N \gtrsim \frac{(ka_{ef})^3}{90} |n|^6 \Delta^{-3/2}. \quad (3.30)$$

Es posible combinar los criterios dados por las ecuaciones 3.28 y 3.30 en uno sólo, el cual resulta más cómodo de utilizar, tal criterio de validez se puede escribir como:

$$N \gtrsim \frac{4\pi}{3} (ka_{ef})^3 |n|^3 (\Delta/0.1)^{-3} \left[1 + \frac{|n|^3}{36\pi} \left(\frac{\Delta}{0.1} \right)^{3/2} \right]. \quad (3.31)$$

Comparando esta ecuación con la Ec.3.28 vemos que los efectos magnéticos resultan relevantes sólo cuando $|n| \gtrsim (36\pi)^{1/3}(\Delta/0.1)^{-1/2}$. Ahora, si tenemos fijo el número N de dipolos en el arreglo, este criterio (Ec.3.31) resulta equivalente a encontrar una condición que limita los valores de ka_{ef} para los cuales la aproximación es válida dentro de un cierto error, de tal forma que:

$$ka_{ef} \lesssim \left(\frac{3N}{4\pi}\right)^{1/3} |n|^{-1} \left(\frac{\Delta}{0.1}\right) \left[1 + \frac{|n|^3}{36\pi} \left(\frac{\Delta}{0.1}\right)^{3/2}\right]^{-1/3} \quad (3.32)$$

Finalmente proponemos[41] un criterio adicional que permite determinar el número de dipolos N , o la distancia d entre ellos, de tal manera que se eviten efectos espúreos de superficie. Llamamos efectos espúreos de superficie a aquellos que provienen del hecho de que, para un arreglo de dipolos dado, es posible tener un número de dipolos en la superficie que puede ser comparable al número de dipolos en el interior del arreglo. Supongamos entonces que tenemos una partícula con un volumen V , el cual puede ser discretizado por un conjunto de N entidades esféricas cada una de ellas con un radio $d/2$. Por lo que $V \simeq Nv = 4\pi a_{ef}^3/3$, en donde v es el volumen ocupado por cada dipolo $v = 4\pi(d/2)^3/3$ y a_{ef} es el radio efectivo de la partícula. Lo que buscamos es saber cuantos dipolos se encuentran en la superficie, supongamos que son N_S y que ocupan un volumen νN_S determinado por

$$\nu N_S = \frac{4\pi}{3} a_{ef}^3 - \frac{4\pi}{3} (a_{ef} - d/2)^3, \quad (3.33)$$

de donde encontramos que el número de dipolos en la superficie en términos del número total de dipolos en el arreglo puede escribirse como:

$$N_S = N \left[1 - \frac{1}{N} (N^{1/3} - 1)^3\right]. \quad (3.34)$$

Utilizando esta fórmula encontramos que para un arreglo con 100 dipolos aproximadamente la mitad están en la superficie, de tal manera que con un número tan pequeño de dipolos esperamos efectos espúreos considerables. Si aumentamos el número de dipolos a 10^5 , aproximadamente el 6% de ellos se encuentra en la superficie lo cual nos asegura cierta precisión en el modelo.

3.5. Elección de la polarizabilidad.

Si el material del cual está hecha la partícula u objeto dispersor es isotrópico, entonces el tensor complejo de su polarizabilidad α_i es diagonal con componentes iguales, es decir $\alpha_i^{rs} = \alpha_i^{rr} = \alpha_i^2$ por lo que α_i puede ser tratado como una cantidad escalar. Ahora, si el material es anisotrópico el tensor de polarizabilidad deja de ser proporcional a la matriz identidad. Sin embargo es posible escoger para cada dipolo un sistema cartesiano en el cual α_i

es diagonal con elementos α_i^{rr} , α_i^{yy} y α_i^{zz} . Si el material es monocristalino el tensor dieléctrico ϵ es independiente de la posición en el material y es posible encontrar un sistema coordenado en el cual ϵ es diagonal con elementos ϵ^{mm} , por lo que el tensor de polarizabilidad α_i de cada dipolo individual es también diagonal en esta base y sus elementos son α_i^{mm} . En los siguientes capítulos de este trabajo fijaremos nuestra atención a los casos en los cuales es posible escoger un sistema cartesiano en el cual el tensor dieléctrico, aun siendo inhomogéneo, es diagonal. De tal manera que todos los tensores individuales de polarizabilidad pueden ser simultáneamente diagonalizados.

El problema de cual tensor de polarizabilidad α_i utilizar para caracterizar a cada dipolo no resulta trivial, además de que los resultados de DDA dependen directamente de la elección de dicha polarizabilidad. Purcell y Pennypacker [25], utilizan la relación de Clausius-Mossotti para estimar a primer orden la polarizabilidad $^{(1)}\alpha_i$, la cual puede ser escrita en términos de los componentes diagonales del tensor dieléctrico ϵ^{mm} , como:

$$^1\alpha_i^{mm} = 4\pi\epsilon_0 \left(\frac{d}{2}\right)^3 \frac{\epsilon^{mm} - 1}{\epsilon^{mm} + 2}. \quad (3.35)$$

en donde $d/2$ es el radio de una de las N esferas que discretizan el volumen V de la partícula. Para dipolos puntuales colocados en una red cúbica la relación 3.35 es exacta en el límite de cero frecuencia [42] cuando $kd \rightarrow 0$, pero deja de serlo a frecuencias finitas en las que $kd \neq 0$. Para ver que es lo que falla, pensemos en un material no absorbente con función dieléctrica real, recordemos que la parte real de la función dieléctrica sólo tiene que ver con la dispersión de luz, mientras que la parte imaginaria está ligada con la energía electromagnética que puede absorber la partícula. Tenemos entonces que la ecuación 3.35 implica que la polarizabilidad α_i es real. Sin embargo, si tenemos un sólo dipolo i irradiado por una onda plana, este va a dispersar dicha onda y por lo tanto a atenuarla. Esta atenuación requiere que la polarizabilidad tenga una componente imaginaria para que el dipolo oscilante no esté exactamente en fase con la onda plana incidente. Puesto que vamos a considerar únicamente campos eléctricos periódicos, resulta necesario tomar en cuenta la reacción radiativa. Suponiendo que en adición al campo eléctrico de las otras fuentes, cada dipolo en forma individual está expuesto a un campo eléctrico de reacción radiativa dado por [43]:

$$\mathbf{E}_{rad,i} = \frac{2}{3} ik^3 \mathbf{P}_i, \quad (3.36)$$

se encuentra que la ecuación 3.1 puede escribirse de la siguiente manera:

$$\mathbf{P}_i = \alpha_i \cdot \mathbf{E}_{loc,i} = ^{(1)}\alpha_i (\mathbf{E}_{loc,i} + \mathbf{E}_{rad,i}). \quad (3.37)$$

Lo que implica que la polarizabilidad que incluye a la corrección radiativa puede escribirse, suponiendo que tenemos un sistema coordenado en el que la polarizabilidad de Clausius-

Mossoti $^{(1)}\alpha_i$ es diagonal, como:

$$\alpha_i^{(m)} = \frac{^{(1)}\alpha_i^{(m)}}{4\pi\epsilon_0 - (2/3)ik^2} = ^{(1)}\alpha_i^{(m)} 4\pi\epsilon_0 \left[1 - \frac{2i}{3N}(ka_{ef})^3 \frac{\epsilon^{(m)} - 1}{\epsilon^{(m)} - 2} \right]^{-1}. \quad (3.38)$$

Esta polarizabilidad $\alpha_i^{(m)}$, difiere de la polarizabilidad que resulta de la relación de Clausius-Mossoti $^{(1)}\alpha_i^{(m)}$ (Ec.3.35) únicamente por el término proporcional a ka_{ef}/N , el cual se hace cero en el límite de cero frecuencia en el cual $ka_{ef} \rightarrow 0$ o en el límite del continuo en el cual $N \rightarrow \infty$. La corrección de reacción radiativa a la polarizabilidad fue deducida por Draine [26] a partir del teorema óptico mostrando que la amplitud de dispersión en la dirección hacia adelante debe de tener una componente imaginaria si el dipolo dispersa potencia en la haz.

Los resultados que se encuentran en la aproximación de dipolo discreto dependen, en buena medida, de los valores de la polarizabilidad tal como lo indica la ecuación 3.1. Buscando mejorar el cálculo de la polarizabilidad Draine y Goodman [44] proponen calcularla a partir de resolver un problema estrechamente relacionado y escogen a la polarizabilidad α_i de tal forma que una red infinita de dipolos puntuales pueda propagar ondas planas electromagnéticas con la misma relación de dispersión que un medio con función dieléctrica $\epsilon(\omega)$. De tal manera que se encuentra una condición para determinar la polarizabilidad $\alpha_i(\epsilon, k, \ell)$, incluyendo términos hasta del orden $(k\ell)^3$. La prescripción para la polarizabilidad así encontrada es conocida en la literatura como LDR por sus siglas en ingles (Lattice Dispersion Relation) y es la que utilizamos en todos los cálculos de DDA, razón por la cual expondremos los pasos relevantes en su deducción.

Pensemos en la propagación de una onda en una red infinita polarizable, en donde en cada sitio de la red $\mathbf{x}_n = n\mathbf{d}$, con $\mathbf{n} = (i, j, k)$, se encuentra un dipolo con polarizabilidad α y momento dipolar \mathbf{P}_n . Escogemos a la polarizabilidad α como un escalar, de tal manera que en el límite $k\ell \rightarrow 0$ la red aproxima un medio isotrópico. Si suponemos que $\mathbf{P}_n(t) = \mathbf{P}_n(0)e^{i\mathbf{k}\cdot n\mathbf{d} - \omega t}$ y trabajamos en la norma de Lorentz, el vector potencial $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$ satisfará la siguiente ecuación de onda

$$\nabla^2 \mathbf{A} + \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{A} = i\omega \mathbf{P}_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \sum_n \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n). \quad (3.39)$$

Lo que buscamos es encontrar la relación de dispersión. Después de un arduo trabajo es posible encontrar una ecuación de modos normales para la polarizabilidad adimensionalizada

$$\gamma \equiv \frac{\alpha}{d^3}, \quad (3.40)$$

dicha ecuación de modos se puede escribir como

$$\gamma \sum_{k=1}^3 \mathbf{M}_{jk} \mathbf{e}_k = \mathbf{e}_j. \quad (3.41)$$

En la ecuación 3.41, \mathbf{e} es un vector unitario que define la dirección del momento dipolar \mathbf{P}_0 . \mathbf{M}_{jk} es una matriz que determina la relación de dispersión de la red y depende de las variables asociadas a la frecuencia $\nu \equiv \omega/qc$ y al vector de onda $\beta \equiv \mathbf{k}/q$. En dichas variables $q = 2\pi/d$. La matriz \mathbf{M}_{jk} se puede escribir explícitamente en términos de las variables mencionadas como:

$$\mathbf{M}_{jk} = \sum_n \frac{\nu^2 \delta_{jk} - (\beta_j + n_j)(\beta_k + n_k)}{|\beta + \mathbf{n}|^2 - \nu^2} - \int d^3\beta' \frac{\nu^2 \delta_{jk} - (\beta_j + \beta'_j)(\beta_k + \beta'_k)}{|\beta + \beta'|^2 - \nu^2}. \quad (3.42)$$

en donde la δ_{ij} es la delta de Kronecker. En principio la matriz \mathbf{M}_{jk} puede ser evaluada para cualesquiera β y ν , de tal manera que sea posible resolver la ecuación de modos para encontrar la polarizabilidad γ . En DDA estamos interesados esencialmente en los casos en los cuales $|\beta| < 1$ y $\nu < 1$ ya que un arreglo de dipolos puntuales no puede simular, adecuadamente, un blanco continuo a menos que la distancia entre dipolos sea pequeña comparada con la longitud de onda. Bajo estas condiciones es posible expandir a \mathbf{M}_{jk} en términos de potencias de β_j y ν , y retener sólo los términos más importantes. Al resolver en esta aproximación la ecuación de modos se encuentra que la polarizabilidad α puede ser calculada de la siguiente manera:

$$\alpha = \frac{\alpha_{LDR}}{4\pi\epsilon_0 - (2/3)ik^3\alpha_{LDR}}, \quad (3.43)$$

en donde

$$\alpha_{LDR} = \frac{\alpha^{CM}}{1 + \alpha^{CM} [b_1 + \epsilon b_2 + \epsilon b_3 S] (k^2/d)}, \quad (3.44)$$

con $b_1 = -1.8915316$, $b_2 = 0.1648469$ y $b_3 = -1.7700004$. La función dieléctrica que caracteriza a la partícula dispersora es ϵ y S es una función que depende de la dirección de propagación de la onda incidente definida a través del vector unitario \mathbf{a} y de su polarización \mathbf{e} , de tal forma que

$$S \equiv \sum_j (\mathbf{a}_j \mathbf{e}_j)^2. \quad (3.45)$$

Hemos encontrado una forma de calcular la polarizabilidad de cada dipolo dada por las ecuaciones 3.43 y 3.44. Dicha polarizabilidad $\alpha(\epsilon, kd, \mathbf{a}, \mathbf{e})$ se determinó de tal forma que una red cúbica infinita de dipolos puntuales separados una distancia d , pueda propagar ondas planas con frecuencia $\omega = kc$ y vector de onda $\mathbf{k} = \sqrt{\epsilon}k_0$. La precisión de esta polarizabilidad incluye hasta términos de orden $(kd)^3$.

3.6. Código DDSCAT.

En esta sección estudiaremos algunos de los aspectos generales más relevantes del código DDSCAT desarrollado por B.T. Draine y P.J. Flatau [45] con el objeto de llevar a cabo

cálculos en la aproximación de dipolo discreto. DDSCAT es un código con desarrollado en FORTRAN de aproximadamente 33,000 líneas, incluyendo comentarios y las bibliotecas que necesita para operar. El código es disponible de manera pública[37] y cuenta con una guía del usuario, razón por la cual en esta sección únicamente expondremos algunos de los aspectos esenciales para su comprensión. Además trataremos brevemente algunas técnicas numéricas empleadas en dicho código.

El código DDSCAT incluye un conjunto de rutinas para generar arreglos de dipolos que asemejan una variedad de blancos dispersores con distintas geometrías, además de que puede leer listas de ocupación de dipolos en los sitios de la red. También es posible construir dispersores inhomogéneos formados por dos o más tipos de materiales, así como blancos hechos de materiales cuya función dieléctrica sea anisotrópica.

Existen algunas arbitrariedades en la construcción de un arreglo de dipolos que busca representar un blanco sólido de una geometría determinada. DDSCAT construye dicho blanco en un sistema de referencia pegado a este y que llamaremos TFP, el cual se especifica a través de dos vectores ortogonales \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 , con los que se construye un tercero $\mathbf{a}_3 = \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2$. En este sistema de referencia el centroide del blanco define el origen de coordenadas y se escoge un espaciamiento de prueba entre dipolos d_0 , con el cual se construye la red de la siguiente manera:

$$(x, y, z)_{TF} = (i, j, k)d_0 + (o_x, o_y, o_z)d_0, \quad (3.46)$$

en donde i, j, k son enteros y (o_x, o_y, o_z) es un vector que permite que el centroide del blanco sea colocado sobre un punto de la red o entre dos puntos de ella, según convenga. Una vez escogidos d_0 y (o_x, o_y, o_z) , el arreglo de dipolos que define al blanco consistirá de los N puntos de la red contenidos en el volumen V del dispersor. Con las posiciones en la red de estos N puntos se hace un ajuste al espaciamiento de la red, de tal forma que cada dipolo ocupe un volumen d^3 en el dispersor, es decir $d = (V/N)^{1/3}$. Ahora, para N suficientemente grandes el espaciamiento d así obtenido coincide satisfactoriamente con el espaciamiento de prueba d_0 utilizado para construir la red cúbica que contiene al blanco. Después de construir el blanco dispersor resta especificar las polarizabilidades individuales α_i de cada dipolo. En el límite en que $d/\lambda \rightarrow 0$ es suficiente escoger la polarizabilidad de Clausius-Mossotti, pero para valores de d/λ finitos, como vimos en la sección anterior, existen otras opciones. La mayoría de los cálculos que presentaremos fueron realizados escogiendo la polarizabilidad α_{LDR} que incluye correcciones a la polarizabilidad α_{CM} de orden $(kd)^3$.

La orientación del blanco dispersor respecto al haz incidente en DDSCAT se hace de la siguiente manera: Se define un sistema de referencia independiente del blanco y al cual llamaremos LF. En este sistema la radiación incidente se propaga siempre en la dirección positiva de X y es posible especificar un estado de polarización general de dicho haz a través de un vector de polarización complejo que yace en el plano $Y-Z$. La orientación del blanco

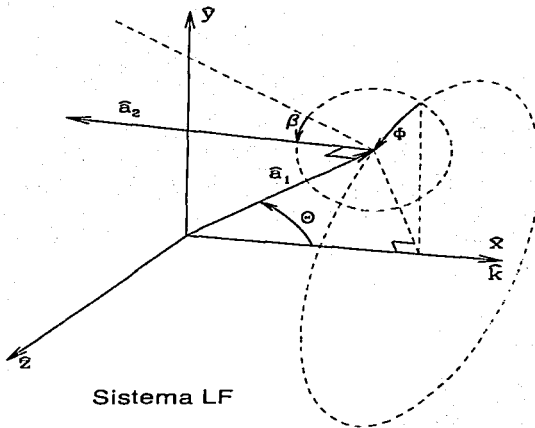


Figura 3.3: Orientación de los vectores pegados al dispersor respecto al sistema de laboratorio LF

respecto a la radiación incidente se hace especificando la dirección de los vectores pegados al blanco \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 respecto al sistema LF a través de los ángulos Θ , Φ y β , tal como se muestra en la figura 3.3.

El conjunto de ecuaciones 3.8 se encontró en el contexto de un arreglo arbitrario de dipolos. La matriz de interacción \mathbf{A} entre estos N dipolos tiene $(3N)^2$ elementos complejos. Si estamos interesados en simular un objeto o blanco dispersor con $N \gtrsim 10^4$ dipolos, construir esta matriz resulta una tarea computacionalmente muy demandante y almacenar sus elementos para operar con ellos requiere de grandes cantidades de RAM. Sin embargo, es posible sacar ventaja del hecho de que los dipolos estén colocados sobre una *red cúbica*, ya que muchos pares diferentes de dipolos i, j tienen idénticos r_{ij} y por lo tanto idénticas matrices \mathbf{A}_{ij} . Además, es posible el uso de la técnica de la transformada rápida de Fourier. FFT por sus siglas en inglés, para calcular el producto $\mathbf{A} \cdot \mathbf{P}$. Como ya hemos mencionado, resolver la ecuación 3.9 por inversión directa de la matriz \mathbf{A} resulta muy costoso. Por esta razón, se prefieren las técnicas iterativas con las cuales es posible encontrar una muy buena

aproximación a la solución \mathbf{P} en un número relativamente modesto de iteraciones. Cada iteración involucra el cálculo de la suma del producto matriz-vector $\sum_{j=1}^N \mathbf{A}_{ij} \mathbf{P}_j$. A continuación mostraremos brevemente los fundamentos que nos permiten evaluar dicho producto, así como las bases del procedimiento iterativo del gradiente conjugado[46].

Spongamos que tenemos una ecuación matricial que puede escribirse como el producto de una matriz por un vector columna, es decir

$$\mathbf{y} = \mathbf{M} \cdot \mathbf{x}, \quad (3.47)$$

en donde \mathbf{y} , \mathbf{x} son dos vectores columna de dimensión N y \mathbf{M} es una matriz de dimensión $N \times N$. Escribamos a la Ec. 3.47 en notación matricial:

$$y(i) = \sum_{j=1}^N M(i, j)x(j). \quad (3.48)$$

de tal manera que $i = 1, 2, \dots, N$. Si el núcleo o kernel de la matriz $M(i, j)$ es translacionalmente invariante entonces $M(i, j) = M(i - j)$ y podemos escribir:

$$y(i) = \sum_{j=1}^N M(i - j)x(j). \quad (3.49)$$

Esta ecuación tiene las siguientes características: es necesario calcular N valores de $y(i)$ para lo cual se necesita conocer $M(i - j)$ para un total de $2N - 1$ valores que va de $i - j = -N + 1, -N + 2, \dots, 0, \dots, N - 2, N - 1$, además de $x(j)$ para $j = 1, \dots, N$. La ecuación 3.49 se puede ver como una convolución discreta y una forma eficiente de resolverla es a través del uso de FFT. La transformada de Fourier de la ecuación 3.49 se debe de hacer al menos sobre $2N - 1$ puntos que es el rango del argumento de M . Existen varios textos en la literatura que explican en detalle como realizar una transformada de Fourier discreta [46], [47], razón por la cual no ahondaremos más en el tema. Para cerrar esta idea resta mencionar que el paso más importante para reducir los esfuerzos al resolver el sistema de ecuaciones definido por la Ec. 3.8 y cuya solución son los N momentos dipolares \mathbf{P}_j , es la aplicación de técnicas de la transformada rápida de Fourier o FFT. Ya que la matriz \mathbf{A}_{ij} únicamente depende de la diferencia $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ la suma $\sum_j \mathbf{A}_{ij} \cdot \mathbf{P}_j$ puede verse como una convolución discreta y puede ser calculada en dos pasos de FFT y un producto, lo que significa $3N \times \log 3N$ adiciones en lugar de $(3N)^2$ operaciones.

Ahora describirémos las ideas fundamentales que sustentan el método iterativo empleado por DDSCAT para resolver el sistema de ecuaciones definido por la Ec. 3.8y el cual es conocido como método del gradiente conjugado[46],[26]. Este método busca resolver una ecuación matricial del tipo definido por la Ec. 3.47. La idea básica es construir, a partir de los vectores \mathbf{y} , \mathbf{x} y la matriz \mathbf{M} ya definidos, el siguiente funcional $\varphi(\mathbf{x})$:

$$\varphi(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \mathbf{x}' \mathbf{M} \mathbf{x} - \mathbf{x}' \mathbf{y}. \quad (3.50)$$

en donde \mathbf{x}' es el transpuesto de \mathbf{x} , es decir \mathbf{x}' es un vector rengón de dimensión $1 \times N$. Cambiando a la notación de índices, la ecuación 3.50 se puede escribir como:

$$\varphi(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} x_i M_{ij} x_j - \sum_i x_i y_i. \quad (3.51)$$

De tal manera que al tomar las derivadas parciales de dicho funcional tenemos que

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \varphi}{\partial x_i} &= -\frac{1}{2} \sum_j M_{ij} x_j - \frac{1}{2} \sum_j x_j M_{ji} - y_i \\ &= y_i - \sum_j M_{ij} x_j, \end{aligned} \quad (3.52)$$

en donde la segunda igualdad se debe al hecho de que $M_{ij} = M_{ji}$. Lo que hemos encontrado es que el gradiente de φ es:

$$-\nabla \varphi = \mathbf{y} - \mathbf{M}\mathbf{x}. \quad (3.53)$$

Si optimizamos φ respecto a \mathbf{x} de tal forma que su gradiente sea cero tenemos entonces que:

$$0 = -\nabla \varphi = \mathbf{y} - \mathbf{M}\mathbf{x}. \quad (3.54)$$

Esto significa que optimizar a φ es equivalente a resolver la ecuación matricial $\mathbf{y} = \mathbf{M}\mathbf{x}$. La forma de optimizar a φ es a través de un método iterativo cuyo esquema expondremos: Para resolver el sistema de ecuaciones definido por la ecuación 3.54 comenzamos con un vector de prueba \mathbf{x}_0 y calculamos las siguientes cantidades:

$$\mathbf{g}_0 = \mathbf{M}^t \mathbf{y} - \mathbf{M}^t \mathbf{M} \mathbf{x}_0. \quad (3.55)$$

$$\mathbf{p}_0 = \mathbf{g}_0,$$

$$\mathbf{w}_0 = \mathbf{M} \mathbf{x}_0,$$

$$\mathbf{v}_0 = \mathbf{M} \mathbf{p}_0,$$

las cuales mejoramos iterativamente para estimar \mathbf{x}_i las siguientes relaciones de recursión y empezando con $i = 0$:

$$\zeta_i = \frac{\mathbf{g}_i^t \mathbf{g}_i}{\mathbf{v}_i^t \mathbf{v}_i}. \quad (3.56)$$

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + \zeta_i \mathbf{p}_i,$$

$$\mathbf{w}_{i+1} = \mathbf{w}_i + \zeta_i \mathbf{v}_i,$$

$$\mathbf{g}_{i+1} = \mathbf{M}^t \mathbf{y} - \mathbf{M}^t \mathbf{w}_{i+1},$$

$$\eta_i = \frac{\mathbf{g}_{i+1}^t \mathbf{g}_{i+1}}{\mathbf{g}_i^t \mathbf{g}_i},$$

$$\mathbf{p}_{i+1} = \mathbf{g}_i + \eta_i \mathbf{p}_i,$$

$$\mathbf{v}_{i+1} = \mathbf{M} \mathbf{g}_{i+1} + \eta_i \mathbf{v}_i.$$

En este conjunto de ecuaciones el superíndice t denota transpuesto y \mathbf{M}^t es la matriz hermitiana conjugada de \mathbf{M} , esto es: $(\mathbf{M}^t)_{ij} = (\mathbf{M}_{ji})^*$. En este esquema los vectores \mathbf{v}_i y \mathbf{w}_i están formalmente definidos como:

$$\begin{aligned}\mathbf{v}_i &\equiv \mathbf{M}\mathbf{p}_i, \\ \mathbf{w}_i &\equiv \mathbf{M}\mathbf{x}_i.\end{aligned}\tag{3.57}$$

sin embargo, para reducir esfuerzos, este esquema de iteración no calcula los valores nuevos de \mathbf{v}_{i+1} y \mathbf{w}_{i+1} a partir de estas ecuaciones (Ec. 3.57) ya que esto requiere de dos multiplicaciones matriz por vector. En lugar de esto, calcula los nuevos valores de \mathbf{v}_{i+1} y \mathbf{w}_{i+1} usando las relaciones de recurrencia definidas en el conjunto de ecuaciones 3.56, de tal forma que resulta necesaria una sola multiplicación matriz por vector. Debido al error de redondeo dichos valores de \mathbf{v}_{i+1} y \mathbf{w}_{i+1} se desvían en una cierta cantidad de los valores exactos por lo que resulta necesario corregirlos periódicamente, para lo cual se utilizan sus definiciones (Ec. 3.57). La principal carga de cálculo numérico en este esquema recae principalmente en la evaluación de \mathbf{g}_{i+1} y \mathbf{v}_{i+1} ya que se requiere, e cada caso, de la multiplicación de un vector por una matriz. Si el vector tiene dimensión N , cada una de estas multiplicaciones involucra a N^2 multiplicaciones escalares complejas. De tal manera que para valores muy grandes de N se requieren aproximadamente $2N^2$ multiplicaciones escalares complejas por iteración. Si escogemos un vector de prueba inicial \mathbf{x}_0 diferente de cero tendremos un costo inicial de $4N^2$ multiplicaciones escalares complejas las cuales son necesarias para evaluar $\mathbf{M}\mathbf{x}_0$, $\mathbf{M}^t\mathbf{M}\mathbf{x}_0$, $\mathbf{M}^t\mathbf{y}_0$ y $\mathbf{M}\mathbf{p}_0$. Si el vector de prueba inicial es $\mathbf{x}_0 = 0$ el costo inicial se reduce a $2N^2$ multiplicaciones escalares complejas. Estas consideraciones imponen condiciones sobre las herramientas de cómputo que se utilicen. Si las limitaciones de memoria no permiten almacenar la matriz \mathbf{M} entonces serán necesarios una serie de cálculos adicionales para evaluar los elementos de \mathbf{M} cada vez que estos sean necesarios.

La implementación numérica de este esquema de iteración desarrollado por Drainé en DDSCAT aprovecha el hecho de que muchos de los elementos de las matrices \mathbf{A}_{ij} definida por las ecuaciones 3.6, 3.7, y que proporcionan los elementos de la matriz simétrica de $3N \times 3N$ a la que llamamos \mathbf{A} (Ec. 3.9), dependen únicamente del desplazamiento \mathbf{r}_{ij} entre dipolos. Ya que dichos dipolos se encuentran colocados en una red cúbica, muchos pares diferentes de dipolos (i, j) tienen los mismos valores de \mathbf{r}_{ij} y por lo tanto los mismos valores de \mathbf{A}_{ij} . Para una red con N sitios ocupados contenidos en una región convexa de volumen Nl^3 el número de vectores diferentes \mathbf{r}_{ij} es $\lesssim 4N$ [26], de tal manera que es suficiente calcular y almacenar únicamente $\sim 4N$ matrices \mathbf{A}_{ij} de 3×3 . Puesto que las matrices \mathbf{A}_{ij} son simétricas y sus elementos diagonales fácilmente calculables, resulta suficiente almacenar únicamente tres elementos independientes por matriz. Visto de esta manera, se requieren almacenar solamente $\lesssim 12N$ números complejos, en comparación con los $9N^2$ números complejos que se requieren para tener completa a la matriz \mathbf{A} . Esta economía en el almacenamiento de

información implica el esfuerzo de identificar cual de los valores almacenados corresponde al elemento de la matriz \mathbf{A} deseado.

El número de iteraciones necesario para obtener una solución precisa de la ecuación 3.9 depende del número de dipolos que simulan al dispersor, de la forma del dispersor, del índice de refracción del material del cual esta hecho, de su tamaño ó radio efectivo a_{ef} , de la longitud de onda del campo incidente y de los valores iniciales del vector de prueba \mathbf{P}_0 . Ahora, para definir que tan precisa numéricamente es la solución a la Ec.3.9 y que se encuentra usando el método iterativo descrito, se requiere especificar un cierto criterio de error numérico. Por lo que definimos el parámetro de error h de la siguiente manera:

$$\frac{|\mathbf{A}^t \mathbf{A} \mathbf{P} - \mathbf{A}^t \mathbf{E}_{inc}|}{|\mathbf{A}^t \mathbf{E}_{inc}|} = h. \quad (3.58)$$

En DDSCAT es posible especificar el valor de h de tal manera que se itera hasta que el error numérico sea menor que h . El valor de h generalmente se escoge como $h = 10^{-5}$ lo cual, en general, asegura una buena precisión para la solución de la ecuación 3.9.

Las técnicas numéricas que hemos descrito son computacionalmente intensivas y su utilidad está limitada por los recursos de cómputo disponibles. Debido al uso de las técnicas de FFT, los requisitos de memoria de DDSCAT son proporcionales al número $N_{FFT} = N_x N_y N_z$ de sitios ocupados en la red. Si se utilizan 8 bytes por número complejo, DDSCAT necesita aproximadamente $1.0 + 0.61(N_{FFT}/1000)MB$ de espacio de memoria para poder correr. Por ejemplo, un volumen de $N_{FFT} = 32^3$ requiere de 21 MB de memoria, mientras que un volumen de $N_{FFT} = 64^3$ requiere de 161 MB. La mayor parte del tiempo de cómputo se gasta iterando la solución a la ecuación 3.9 hasta alcanzar un cierto grado de precisión, el tiempo de CPU gastado por iteración escala aproximadamente como N_{FFT} .

En años recientes el código DDSCAT ha sido paralelizado para operar en equipos de cómputo vectoriales[48]. Este tipo de equipos resultan muy eficientes aunque son también muy costosos, además de que no son escalables con facilidad. Una alternativa a este tipo de equipos es la construcción de "clusters" o granjas de computadoras, los cuales son más baratos y tienen una eficiencia muy alta, además de ser fácilmente escalables. En esta dirección, es posible paralelizar el código de DDSCAT utilizando un modelo de intercambio de mensajes. En particular, trabajamos en la caracterización del problema de la paralelización de DDSCAT en un cluster Beuwolf de computadoras Alpha utilizando la biblioteca de intercambio de mensajes llamada MPI por sus siglas en inglés (Message Passing Interchange). Aunque en el tiempo que duro este trabajo no fué posible paralelizar DDSCAT, si avanzamos en la comprensión de distintos aspecto de este problema. Finalmente una solución simple pero muy útil consistió en distribuir el cálculo de un determinado espectro óptico entre los nodos de un pequeño cluster de Alphas y/o entre los distintos procesadores de dicho cluster. Este procedimiento aunque no está optimizado, si reduce sensiblemente el tiempo que toma

el cálculo de un espectro óptico utilizando DDSCAT.

3.7. Resumen del capítulo.

A lo largo de este capítulo estudiamos los fundamentos de la aproximación de dipolo discreto o DDA. También discutimos la validez de dicha aproximación y llevamos a cabo el análisis de la estructura matemática formal sobre la que descansa el código DDSCAT de Draine y Flatau. Al final, estudiamos algunas de las características numéricas de dicho código.

En el siguiente capítulo presentamos una serie de resultados obtenidos con DDA. Utilizamos la aproximación de dipolo discreto y el código DDSCAT para estudiar propiedades ópticas de nanopartículas aisladas y que presentan distintos tamaños y formas.

Capítulo 4

Validación de DDA y resultados

4.1. Introducción.

Como ya mencionamos, la fabricación de estructuras de baja dimensionalidad requiere de una buena comprensión de los fenómenos físicos que ocurren a escalas nanométricas. La forma y el tamaño de las nanoestructuras son parámetros cruciales para determinar sus propiedades físicas. La estimación de estos parámetros se puede realizar utilizando distintas técnicas de caracterización ya sea ópticas o estructurales. Las técnicas de espectroscopía óptica resultan especialmente útiles para caracterizar dichas nanoestructuras debido a su carácter no destructivo y a su capacidad de realizar mediciones *in situ* en tiempo real, lo cual permitirá el control sobre el proceso de crecimiento de nanopartículas[49]. Estas características abren la posibilidad de corregir forma y tamaño de dichas nanopartículas.

En este capítulo utilizamos la aproximación de dipolo discreto ó DDA para estudiar propiedades ópticas de nanopartículas aisladas y que presentan distintos tamaños y formas. Analizaremos las características principales de sus espectros ópticos las cuales dependen fuertemente del tamaño y la geometría de dichas partículas. Los cálculos que realizamos, principalmente con DDSCAT, son presentados en términos de las eficiencias de extinción, de absorción y de dispersión, de tal manera que es posible la comparación directa con experimentos.

En la primera parte de este capítulo realizamos un estudio detallado sobre la esfera aislada, el cual es un sistema ampliamente trabajado en la literatura[50]. La ventaja que tiene este sistema es que nos permite comparar los resultados obtenidos en la aproximación de dipolo discreto con los que se obtienen en el contexto de otros formalismos y poder así validar los resultados de DDA. Primero, realizamos a través de tablas comparativas un estudio numérico que tiene como finalidad mostrar algunas de las cualidades relevantes del código DDSCAT. Luego, comparamos algunos espectros ópticos obtenidos en la aproximación de dipolo discreto contra los encontrados utilizando la teoría de Mie y el formalismo de la

Matriz-T, habiendo previamente validado el código empleado para calcular los resultados de Mie. Concluimos el estudio de la esfera aislada con el análisis de los espectros ópticos, obtenidos con DDSCAT, para esferas de entre $50nm$ y $200nm$ de radio hechas de un metal (Ag) y de un semiconductor (Si). Después hacemos un estudio sobre el cubo aislado. Tratamos el caso en el cual las dimensiones de dicho cubo son muy pequeñas comparadas con la longitud de onda de la luz incidente y comparamos los resultados obtenidos con DDA con los obtenidos en el contexto de la representación espectral (RE). Luego, presentamos resultados para una serie de cubos aislados con radios efectivos comprendidos entre los $50nm$ y los $200nm$. Todos los resultados corresponden a cubos aislados de Ag y Au.

En la segunda parte calculamos espectros de absorción, extinción y dispersión para distintas partículas aisladas inmersas en el vacío y que están sujetas a la acción de un campo electromagnético. Analizamos los espectros mencionados para los siguientes tipos de partículas: esferoides, paralelepípedos, cilindros, tetraedros y un tipo particular de pirámides. En los casos en los cuales es posible comparar los resultados obtenidos al usar la aproximación de dipolo discreto y el código DDSCAT con otros resultados disponibles la comparación se lleva a cabo, de lo contrario nos limitamos al análisis de la información contenida en los espectros que calculamos con DDSCAT. Estas partículas están hechas de diversos materiales y toman distintas orientaciones respecto al campo electromagnético incidente. Con el fin de esclarecer como la geometría de la partícula se refleja en la estructura de sus distintos espectros ópticos, ya sean estos de eficiencia de extinción, absorción o dispersión, comparamos algunos espectros de partículas hechas del mismo material y con el mismo volumen efectivo, pero con diferentes formas.

En la parte final de este capítulo discutimos la aplicación de DDA al estudio del dicroísmo circular (DC) en varios cúmulos de átomos de Au. Utilizando DDSCAT es posible calcular el dicroísmo circular de dichos cúmulos, sin embargo son necesarias mejoras al código para poder trabajar adecuadamente con las posiciones de los átomos que forman este tipo de cúmulos, aparte de que se vuelve fundamental calcular una función dieléctrica que tome en cuenta los efectos cuánticos que ocurren a esta escala. Además, proponemos a DDA como una herramienta de utilidad para caracterizar los componentes, tales como engranes y ejes, de un nanomotor. También, planteamos detalladamente el problema de la inclusión del sustrato utilizando el método de imágenes y se estudio el problema de interacción entre partículas (esferas) como función de la distancia que las separa, así como en función del contraste entre sus funciones dieléctricas.

4.2. La esfera.

En esta sección comenzaremos el estudio, mediante la utilización de la aproximación de dipolo discreto o DDA, de un sistema físico ya conocido en la literatura: El de una esfera, de radio a y caracterizada por una cierta función dieléctrica ϵ o un índice de refracción n , la cual se encuentra en el vacío y está sometida a un cierto campo electromagnético. El estudio de este sistema es interesante ya que nos permite comparar los resultados obtenidos al usar la aproximación de dipolo discreto y el código DDSCAT con los resultados exactos de la teoría de Mie. En la primera parte de esta sección haremos un breve estudio numérico a través de tablas comparativas. El objetivo es analizar distintas cualidades del código utilizado para calcular propiedades ópticas del sistema mencionado. Entre dichas propiedades se encuentran por ejemplo: la convergencia de la solución obtenida utilizando DDSCAT respecto a la solución de Mie como función del número de dipolos N utilizados para simular a la esfera, o bien medir, en distintos sistemas de cómputo, el tiempo de CPU que emplea DDSCAT para calcular dicha solución, o estudiar la convergencia de la solución como función del parámetro de error h ya mencionado, etc. En la siguiente parte mostraremos algunos espectros de extinción y absorción obtenidos utilizando la solución de Mie y los compararemos con espectros obtenidos usando la aproximación de dipolo discreto y el método de la matriz-T. El objetivo es estudiar la convergencia de la solución de DDSCAT a la solución exacta como función del número de dipolos utilizados para simular la esfera. El análisis se hace en dos regiones del espectro: la región en la cual el radio a de la esfera es del orden de la longitud de onda λ del campo incidente y la región cuasi-estática, en la cual $a \ll \lambda$. En la última parte analizamos el comportamiento de espectros de Qabs, Qext y Qdis que calculamos para diferentes esferas con radios que van de los 50nm a los 200nm y que están hechas de un metal (Ag) o de un semiconductor (Si), previamente comparamos los resultados obtenidos con DDSCAT con los resultados obtenidos utilizando la solución de Mie.

4.2.1. Un estudio numérico.

A continuación presentamos un breve estudio numérico en donde exploramos algunas de las cualidades y limitaciones del código de DDSCAT. El sistema físico en el cual nos basamos para realizar dicho estudio consiste en una esfera aislada de radio a , sobre la que incide una onda electromagnética. El parámetro de tamaño $x = ka$ de este sistema es $x = 0.63$. Dicha esfera es simulada con distinto número de dipolos N y con diferentes índices de refracción n . El método de solución que empleamos en DDSCAT para resolver el sistema de ecuaciones definido en el capítulo anterior por la Ec. 3.8 es el del gradiente conjugado, bajo la implementación PBCGST, con diferentes parámetros de error h y con un valor del vector de prueba inicial \mathbf{x}_0 siempre igual a cero. La polarizabilidad de cada uno de los N dipolos

es α_{LDR} , la cual incluye correcciones a la polarizabilidad α_{CAM} de orden $(ka)^3$. El estudio se realizó en tres sistemas de cómputo diferentes

Los resultados que aparecen en la tabla 1 se obtuvieron para una esfera con índice de refracción $n = 1.33 + 0.01i$. En dicha tabla, comparamos las eficiencias de extinción y dispersión, Q_{ext} y Q_{dis} respectivamente, calculadas con DDSCAT contra las calculadas utilizando la teoría de Mie. La comparación se hace en términos del número de dipolos que utiliza DDSCAT para simular una esfera y del tiempo de CPU necesario para encontrar el resultado. El parámetro de error h es fijo e igual a 10^{-5} y tanto los cálculos de DDSCAT como los de Mie se llevaron a cabo en una computadora Alpha 500 con una frecuencia de reloj de 266MHz. Al simular la esfera con un arreglo de 8 dipolos encontramos que los resultados obtenidos con DDSCAT difieren de los resultados obtenidos en la teoría de Mie en aproximadamente 3%, esto llama la atención ya que por un lado la mejor manera de asemejar una esfera con 8 dipolos es colocándolos en los ocho vértices de un cubo. De esta manera, geométricamente estamos más cerca de simular un pseudo-cubo que una pseudo-esfera. Por otro lado el parámetro de tamaño $x = ka$, no satisface en rigor la condición $x \ll 1$, ya que $x = 0.63$. Es decir, no podemos pensar estrictamente que nos encontramos en el límite cuasiestático, por lo que los espectros de un cubo y una esfera del mismo material deben ser diferentes. Al simular la esfera con 552 dipolos la diferencia de los resultados de DDA respecto a los de Mie es menor del 1%, los resultados de DDA obtenidos al simular a la esfera con 33,552 dipolos son los más cercanos a los resultados de Mie. Al simular la esfera con 268,096 dipolos la diferencia de los resultados de DDA respecto a los de Mie, a pesar de ser menor del 1%, es mayor que si simulamos dicha esfera con un número menor de dipolos. Este hecho llama la atención ya que es razonable pensar que entre mayor es el número de dipolos que se disponen para simular un objeto mejor es la aproximación del objeto, esto en general resulta cierto aunque no siempre lo es y el lector podrá encontrar varios ejemplos sencillos en donde la primera afirmación no se cumple. Por otra parte, en tabla 1, es posible ver que el tiempo de CPU gastado en encontrar las eficiencias escala, en forma aproximada, con el número de dipolos N en el arreglo que simula a la partícula.

Tabla 1.

Parámetro de tamaño $x = 0.63$

Índice de refracción $n = 1.33 + 0.01i$			
N dipolos	Q_{ext}	Q_{dis}	Tiempo de CPU
8	0.03168	0.01639	0.01 s
552	0.03243	0.01654	0.48 s
33,552	0.03255	0.01663	45.59 s
268,096	0.03261	0.01669	440.33 s
Mie	0.0325307	0.0165536	≤ 1 s

En la tabla 2 comparamos las eficiencias de extinción y dispersión calculadas con DDSCAT contra las calculadas utilizando teoría de Mie. Esta vez, el índice de refracción de la esfera es $n = 3 + 4i$. La comparación, de nuevo, se hace en términos del número de dipolos que utiliza DDSCAT para simular una esfera y del tiempo de CPU necesario para encontrar el resultado. El parámetro de error h es igual a 10^{-5} y los cálculos se realizaron en una computadora Alpha 500 a 266Mhz. Al simular la esfera con un arreglo de 8 dipolos la diferencia entre los resultados de DDSCAT y los de la teoría de Mie es del orden del 20%. Está diferencia disminuye al aumentar el número de dipolos N en el arreglo que asemeja la esfera, con 552 dipolos la diferencia es del $\sim 9\%$, con $N = 33,552$ la diferencia es del $\sim 6\%$, mientras que con 523,984 dipolos la diferencia es del $\sim 4\%$. Los resultados de DDA convergen muy lentamente al resultado de Mie. Por otro lado, en la tabla 2 también vemos que el tiempo de CPU gastado en encontrar las eficiencias escala en forma aproximada con el número de dipolos que simulan a la esfera, pero notamos que es del orden de tres veces mayor que el tiempo necesario para encontrar las soluciones con un índice de refracción de $n = 1.33 + 0.01i$ (tabla 1). La conclusión importante es entonces que la convergencia numérica de la solución que encuentra DDSCAT depende, no sólo del número de dipolos empleados para simular un dispersor, sino de los valores del índice de refracción n que caracteriza a dicho dispersor.

Tabla 2.

Parámetro de tamaño $x = 0.63$

índice de refracción $n = 3 + 4i$

N dipolos	Q_{ext}	Q_{dis}	Tiempo de CPU
8	1.2	0.5754	0.01 s
33, 552	1.575	0.6426	127.28 s
268, 096	1.521	0.6305	1,369.37 s
523, 984	1.488	0.6275	6,697.85 s
Mie	1.431688	0.6135809	≤ 1 s

En la tabla 3 estudiamos la convergencia de las soluciones de DDSCAT para las eficiencias de extinción y dispersión respecto a las mismas soluciones encontradas usando la teoría de Mie. Dicha convergencia se analiza en términos del parámetro de error h , el cual es una medida de la precisión de la solución numérica encontrada por DDSCAT. La esfera es simulada con un número fijo de dipolos $N=33,552$ y tiene un índice de refracción $n = 1.5 + 1.0i$. Los cálculos se realizaron en una Alpha 500 a 266Mhz. En dicha tabla, observamos que para un parámetro de error $h = 10^{-2}$ la diferencia en las eficiencias de extinción es del orden del 2%, mientras que la diferencia en las eficiencias de dispersión es del orden del 11%. Recordemos que la sección eficaz de dispersión se calcula integrando la norma al cuadrado del vector de amplitud de dispersión T sobre una superficie cerrada que contenga al dispersor. Para realizar la integración sobre dicha superficie DDSCAT toma una determinada cantidad

de direcciones sobre un número determinado de planos de dispersión, de tal forma que el resultado de la integración depende de ambas cosas. En el caso de los resultados presentados en la tabla 3 se utilizaron 11 planos de dispersión tomando 33 direcciones distintas sobre cada plano. Para un parámetro de error $h = 10^{-3}$ la diferencia en las eficiencias de extinción es del orden del 0.5%, mientras que la diferencia en las eficiencias de dispersión es del orden de 0.01%. Además podemos ver que para $h = 10^{-3}$, $h = 10^{-4}$ y $h = 10^{-5}$ los valores de Q_{ext} y Q_{dis} no cambian, lo cual sugiere que $h = 10^{-3}$ es un buen valor para el parámetro de error, al menos para el caso de un dispersor con un índice de refracción como el que aquí empleamos. Con respecto al tiempo de CPU gastado por DDSCAT para encontrar las eficiencias lo que encontramos es que éste aumenta linealmente con el exponente del parámetro h .

Tabla 3.

Parámetro de tamaño $x = 0.63$
índice de refracción $n = 1.5 + 1.0i$

$N = 33.552$ dipolos

Q_{ext}	Q_{abs}	Q_{dis}	Tiempo de CPU	parámetro de error h
1.505	1.345	0.1611	56.17 s	10^{-2}
1.485	1.306	0.1790	77.34 s	10^{-3}
1.485	1.306	0.1790	99.23 s	10^{-4}
1.485	1.306	0.1790	119.95 s	10^{-5}

Alc

Q_{ext}	Q_{abs}	Q_{dis}	Tiempo CPU
1.478088	---	0.179274	≤ 1 s

En la tabla 4 calculamos las eficiencias de extinción, absorción y dispersión para una esfera simulada con un número fijo de dipolos $N = 33.552$, para dos índices de refracción $n = 1.5 + 2.0i$ y $n = 3 + 4i$. Los cálculos se realizaron en tres sistemas de cómputo distintos: una Alpha 500 a 266Mhz (A500), una Alpha 21164 a 500 Mhz (A21164) y una Alpha 21264 a 500Mhz (A21264). Lo que se observa directamente de la tabla es que el sistema A21264 es tres veces más rápido que el A500, a su vez el sistema A21164 es el doble de rápido que el A500. Esto indica que un factor que hay que tomar en cuenta para optimizar los cálculos en DDSCAT es escoger un equipo de cómputo eficiente. Hay que mencionar que finalmente la mayoría de los cálculos realizados con DDSCAT se llevaron a cabo en un pequeño cluster Beuwoolf de computadoras Alpha de dos procesadores. Dicho cluster es muy eficiente debido a su rapidez, sin embargo resultó muy difícil hacer mediciones sobre el tiempo de CPU empleado para realizar un cálculo de DDSCAT ya que dicho cluster es compartido con varios usuarios.

Tabla 4.Parámetro de tamaño $x = 0,63$ $N=33,552$ dipolos

índice de refracción	Qext	Qabs	Qdis	A500	A21164	A21264
1.5+2.0i	1.505	1.345	0.1611	31.Ss	15.963s	10.149s
3+4i	1.592	0.9482	0.6441	127.28s	63.111s	40.028s

Es importante notar que para los dos índices de refracción escogidos, el contraste o razón entre la parte real e imaginaria es el mismo. Sin embargo, el tiempo de CPU empleado en el cálculo de las eficiencias es cuatro veces mayor al pasar de un índice de refracción de $n = 1,5 + 2,0i$ a uno de $n = 3 + 4i$. Es decir, lo relevante en términos del tiempo empleado por el código para calcular las eficiencias no es el contraste entre la parte real e imaginaria del índice de refracción, sino el valor absoluto de este.

4.2.2. Validación del código MIE.

Con el fin de comparar los resultados obtenidos en DDA para esferas o pseudo-esferas simuladas con un cierto número de dipolos se elaboro un código en Fortran que permite calcular espectros ópticos para esferas a partir del formalismo desarrollado por Mie. Dicho código esta basado en un programa de Boren y Huffman[51] elaborado con este fin. Una serie de espectros de extinción y absorción obtenidos con este código, al que llamaremos MIE, fueron comparados con los espectros correspondientes obtenidos utilizando un programa semejante elaborado por F. Curiel[52]. El programa de F. Curiel esta hecho en Mathematica y utiliza también el formalismo de Mie para el cálculo de espectros ópticos. La comparación de los resultados entre los códigos que utilizan el formalismo de Mie se llevo a cabo sobre distintos sistemas tales como una pequeña "gota" de agua en aire, una esfera inmersa en vacío caracterizada por distintos índices de refracción con parte real e imaginaria constantes y una esfera inmersa en vacío hecha de TiO_2 , esto es, con un índice de refracción que depende de la frecuencia. Para todos estos sistemas la concordancia de los resultados fue buena, lo cual valida el código MIE. Esto nos permitirá comparar los resultados obtenidos con DDSCAT para una esfera inmersa en vacío y aproximada por un cierto número de dipolos con los resultados que se obtienen en el contexto de la teoría de Mie.

A continuación utilizamos la teoría de Mie para calcular dos espectros de extinción debidos a una pequeña "gota" de agua en aire. Esto es, en la figura 4.1 calculamos la eficiencia de extinción Q_{ext} para una esfera hecha de un material con un índice de refracción $n = 1,3 + 0,1i$ y que corresponde al índice de refracción del agua a alguna longitud de onda en el infrarrojo. Dicha esfera se encuentra en el vacío y el cálculo se realizó para dos radios distintos $a = 1000\mu m$ y $a = 200\mu m$. La eficiencia de extinción Q_{ext} se grafica como función del inverso de la longitud de onda λ . Lo que se observa es que cada espectro presenta una

serie de máximos y mínimos locales en la eficiencia de extinción, los cuales se encuentran regularmente espaciados y cuya anchura se incrementa al aumentar el radio de la esfera que origina el espectro. Esta estructura se debe a la interferencia entre la luz incidente y la luz dispersada hacia delante por la esfera, de ahí que sea conocida como estructura de interferencia. Sobrepuesta a ésta, se observa una serie de ondulaciones con forma aguda e irregular que se debe a las resonancias de ciertos modos electromagnéticos en la esfera. Para un mismo sistema la densidad de estas ondulaciones que aparece en el espectro va depender de la cantidad de puntos que tomemos para graficar dicho espectro. En el caso específico de la figura 4.1, la densidad de estos puntos disminuye al aumentar λ^{-1} por lo que se observa una disminución en la resolución. Es claro que la posición tanto de los máximos y mínimos en la extinción como las características de las ondulaciones sobrepuestas a estos dependen del tamaño de la esfera. Hay que resaltar que estos espectros de extinción se calcularon para una esfera caracterizada por un índice de refracción constante. Sin embargo, el espectro encontrado predice el comportamiento de la extinción en un intervalo de longitudes de onda suponiendo que el índice de refracción es el mismo para todo el intervalo. Esto no es estrictamente correcto y puede llevar a errores de interpretación ya que en general el índice de refracción de un material depende de la longitud de onda.

4.2.3. Comparación DDA-Mie-Matriz-T.

En esta parte se calculó la eficiencia de extinción Q_{ext} para una esfera de radio $a_{ef} = 50nm$, inmersa en vacío y caracterizada por un índice de refracción $n = 2,8 + 10^{-11}i$. El cálculo se realizó en el contexto de la teoría de Mie (MIE), en el del formalismo de la matriz-T y en el de la aproximación de dipolo discreto (DDSCAT). Los resultados con matriz-T se obtuvieron con un programa diseñado para calcular espectros ópticos utilizando el formalismo de la matriz-T elaborado por J.C. Auger[53]. En la figura 4.2 comparamos los resultados. Encontramos que hay una excelente concordancia entre la eficiencia de extinción calculada con MIE y la calculada con matriz-T, ambos espectros coinciden en el rango de longitudes de onda que va de los $300nm$ a los $800nm$. Los espectros de extinción que calculamos con DDA corresponden a una pseudo-esfera aproximada por $N = 280$, $N = 4224$ y $N = 8217$ dipolos. Lo que buscamos es estudiar la convergencia de estos espectros como función del número de dipolos N utilizados para simular la esfera. Encontramos que entre $300nm$ y $370nm$ los espectros de extinción encontrados con DDSCAT difieren del resultado de Mie-matriz-T, sin embargo existe una lenta convergencia al resultado correcto conforme aumentamos el número de dipolos. En una longitud de onda $\lambda = 300nm$ y que corresponde a un parámetro de tamaño de $x = 1,04$ y para $N = 280$ la diferencia con el resultado de Mie es del orden del 50 %, para $N = 4224$ diplos la diferencia es del orden del 20 % y se reduce aun 15 % con $N = 8217$. En estos cálculos llama la atención lo siguiente: Draine prone la condición $kd |n| < \beta$, con $\beta = 1$

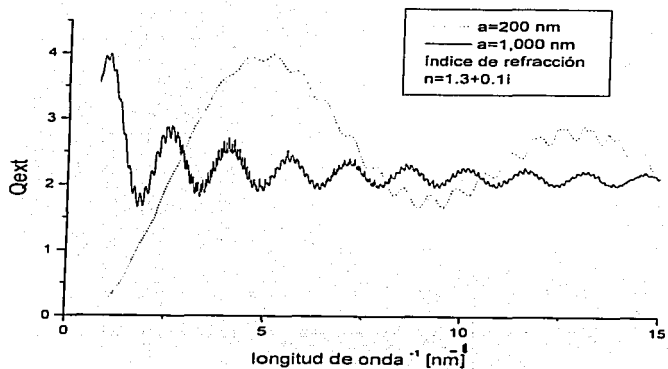


Figura 4.1: Eficiencia de extinción de una gota de agua como función del inverso de longitud de onda.

si se busca que DDA proporcione resultados con un error a lo más del orden del 10%, con $N = 280$ dipolos $kd|n| = 0,72$ si $k = 0,02$ ($\lambda = 300nm$) y que cumple la condición de ser menor que uno, sin embargo el error respecto al resultado de Mie es del orden del 50%. Más aún, para una longitud de onda de $\lambda = 300nm$, con $N = 8217$ dipolos encontramos que $kd|n| = 0,23$, que es menor que uno y sin embargo la diferencia entre el resultado de DDA y el de Mie es aproximadamente del 15%. Esto ilustra la insuficiencia del criterio propuesto por Draine. Utilizando el criterio adicional propuesto en el capítulo anterior y que nos permite determinar el número de dipolos necesarios para aproximar un objeto dispersor de tal manera que se eviten efectos espúreos de superficie, encontramos que con $N = 280$ casi el 40% de los dipolos se encuentra en la superficie, mientras que con $N = 8217$ solamente el 15% de dichos dipolos está en la superficie, lo cual está más acorde con los resultados que encontramos. Recordemos que dicho criterio sugiere que el error también es proporcional al porcentaje de dipolos en la superficie. Observamos que existe una convergencia de los resultados de DDA a los resultados de Mie conforme aumentamos el número de dipolos N que aproximan a la partícula que esperece luz, sin embargo dicha convergencia es muy lenta. También es importante resaltar que a partir de una longitud de onda de $\lambda = 370nm$ todos los resultados coinciden, a partir de un parámetro de tamaño $x = 0,84$ la concordancia de todos los resultados es muy buena, este parámetro de tamaño es relativamente grande y nos encontramos todavía lejos de la región en la cual es válida la aproximación cuasi-estática.

4.2.4. Comparación Mie-DDA.

A continuación calculamos la eficiencia de absorción Q_{abs} para una esfera de radio $a_{e,f} = 100nm$, inmersa en vacío y caracterizada por un índice de refracción $n = 1,7 + 0,1i$, el cual corresponde al de un silicato. El cálculo se realizó en el contexto de la teoría de Mie (MIE) y en el de la aproximación de dipolo discreto (DDSCAT). Lo que buscamos es estudiar la convergencia a la solución de Mie de los espectros de Q_{abs} calculados con DDSCAT. Dicha convergencia, se estudia como función del número de dipolos N utilizados para simular la esfera. En la figura 4.3 se observa que para una pseudo-esfera aproximada con 552 dipolos y que corresponde a tener un espaciamiento entre dipolos $d = 19,7nm$ existe una discrepancia con el resultado de Mie para longitudes de onda menores a $\lambda = 500nm$. Pero, si el número de dipolos que utilizamos para aproximar a la esfera aumenta considerablemente hasta alcanzar los $N=65.752$ dipolos. Es decir, hasta tener un espaciamiento entre dipolos de $d = 3,9nm$, el espectro calculado con DDA y el calculado con Mie coinciden muy bien. Para una longitud de onda de $200nm$ y con $N = 552$ dipolos la cantidad $kd|n| = 1,04$, de tal manera que es de esperarse un error mayor al 10% de acuerdo al ya mencionado criterio de Draine. Pero, si $N = 65.752$ dipolos, entonces $kd|n| = 0,21$ lo que sugiere que el error es a lo más del 10% como de hecho ocurre. En la figura 4.3 también se observa que para longitudes de

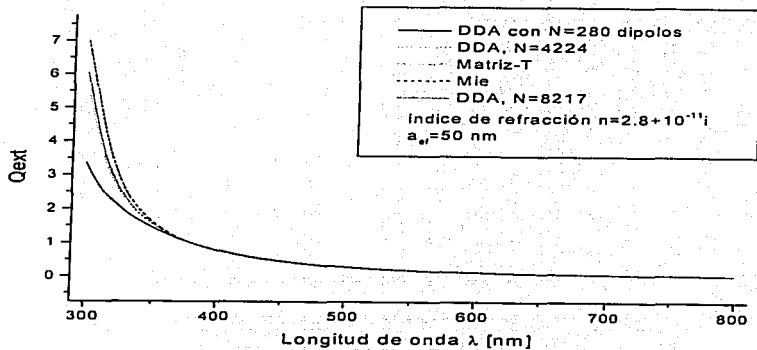


Figura 4.2: Comparación de Q_{ext} entre los resultados obtenidos con DDA, Matriz-T y teoría de Mie.

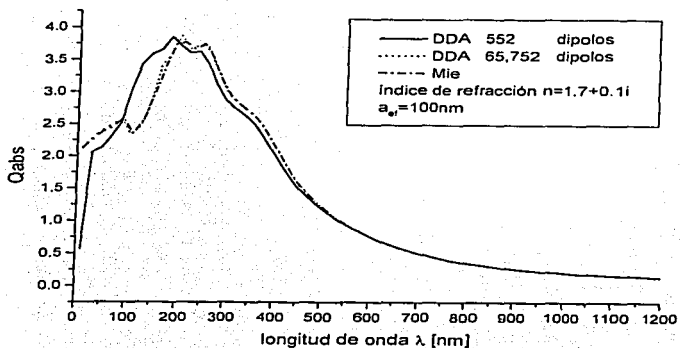


Figura 4-3: Eficiencia de absorción Q_{abs} como función de la longitud de onda, para una esfera de $100nm$ de radio y con índice de refracción $n=1.7+0.1i$

onda mayores a $500nm$ o equivalentemente para parámetros de tamaño menores a $x = 1.25$ los espectros de absorción de DDA, aún para un número de dipolos reducido como lo son 552, coinciden con el espectro calculado utilizando la teoría de Mie. DDSCAT parece dar resultados correctos con un número reducido de dipolos para longitudes de onda en una región más amplia que la región cuasi-estática, al menos para el caso en el cual la parte real del índice de refracción es del orden de la unidad y el material presente poca absorción. Los resultados mostrados en las figuras 4.2 y 4.3 validan la aproximación de dipolo discreto para el caso de índices de refracción con valores constantes y del orden de la unidad, si el número de dipolos que se utilizan para aproximar a la partícula que esperece luz es suficientemente grande.

Para finalizar esta sección dedicada al estudio de una esfera aislada inmersa en vacío, analizamos el comportamiento de espectros ópticos calculados con DDA para diferentes esferas con radios que van de los $50nm$ a los $200nm$. Dichas esferas están hechas de un metal (Ag) o de un semiconductor (Si). También presentamos, en un par de casos, una comparación entre los resultados obtenidos con DDSCAT y los obtenidos usando la solución

de Mie. Esto con el fin de validar los resultados de DDSCAT para los casos en los cuales el índice de refracción o la función dieléctrica que caracterizan a la partícula dependen de la longitud de onda y tengan además valores absolutos mucho mayores que la unidad, al menos en un cierto rango de longitudes de onda, tal y como sucede en ambos materiales. Los efectos debidos a las características geométricas de la partícula son muy pronunciados tanto en caso de la plata como en el del silicio. En general las partículas metálicas pueden tener una estructura más rica de modos normales que las partículas iónicas ya que pueden presentar una fuerte absorción en un intervalo muy grande de frecuencias. Además la plata tiene una función dieléctrica que se asemeja mucho a la de un metal ideal de electrones libres y el silicio es un buen ejemplo de los modos de superficie que aparecen en un material semiconductor con una densidad de plasma diferente a la de los metales. El estudio de partículas pequeñas de Ag es de mucho interés debido a sus diversas aplicaciones tecnológicas, por ejemplo, en la creación de emulsiones fotográficas y vidrios fotosensibles. La absorción debida a plasmones de superficie ha sido observada en partículas de plata inmersas en medios acuosos[54], en gelatinas [55] y en vidrios[56].

Recordemos también que en el caso de una esfera los modos de superficie están caracterizados por campos eléctricos internos sin nodos radiales, de tal manera que entre mayor sea el orden del modo normal el campo se encuentra más localizado cerca de la superficie de la esfera. El modo de menor orden es uniforme a través de la esfera y es llamado modo de polarización uniforme. Los modos de superficie dan origen a espectros de absorción con una estructura más compleja que la debida a la banda de absorción de bulto del material en cuestión.

En la figura 4.4 calculamos, en la aproximación de dipolo discreto, la eficiencia de extinción Q_{ext} como función de la longitud de onda λ para esferas de plata inmersas en vacío. El radio de cada pseudo-esfera es de $50nm$, $100nm$, $150nm$ y $200nm$ en cada caso. La función dieléctrica que utilizamos para caracterizar a las esferas de Ag es la obtenida experimentalmente por Jhonson y Christy[57], y corresponde a mediciones hechas sobre Ag-bulto, es decir no incluyen corrección alguna debida al tamaño de las partículas, sin embargo dicha corrección no resulta necesaria si el tamaño de las partículas es mayor que $50nm$ [58]. Cada esfera es simulada por 65,752 dipolos, de los cuales aproximadamente 4,800 están en la superficie. En dicha figura (4.4) se observa que en torno a los $320nm$ todos los espectros calculados tienen un mínimo local el cual está asociado a transiciones intrabanda. Dicho mínimo en la eficiencia de extinción es más pronunciado para la esfera de $a_{ef} = 50nm$ y se hace menos pronunciado conforme aumentamos el radio de la esfera. También se observa un máximo que, para todos los espectros de Q_{ext} calculados, se localiza en los $400nm$ siendo este muy pronunciado para la esfera de radio menor y disminuyendo su altura al aumentar el radio de la esfera. Además, podemos ver en estos espectros de Q_{ext} un pequeño pico localizado en

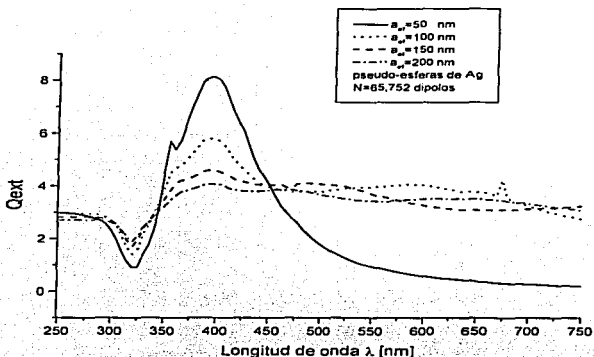


Figura 4.4: Eficiencia de extinción Q_{ext} para esferas de Ag. con radios comprendidos entre los 50nm y los 20nm.

los 360nm, dicho pico esta presente en todos los espectros aunque es más notorio en el que corresponde a la esfera de menor radio. Este pico es el del plasmón de superficie asociado al modo de polarización uniforme y corresponde a una banda de absorción. Para longitudes de onda mayores a los 400nm el espectro de Q_{ext} que corresponde a la partícula de 50nm de radio decae rápidamente, mientras que para las otras partículas dicho espectro oscila suavemente aumentando el número de oscilaciones al aumentar el radio de la partícula. Estos máximos y mínimos locales en la extinción se deben a la interferencia entre la luz incidente y la luz dispersada hacia delante por la esfera, por lo que esta estructura de interferencia corresponde a la dispersión.

En la figura 4.5 mostramos los espectros de eficiencia de absorción Q_{abs} como función de la longitud de onda λ para las esferas descritas en la figura 4.4 Lo primero que se observa en estos espectros de absorción es el ya mencionado plasmón de superficie asociado al modo de polarización uniforme localizado en los 360nm. Aunque lo que más llama la atención es la aparición de una serie de picos agudos, algunos muy pronunciados, que comienzan a aparecer en los espectros correspondientes a esferas de 100nm, 150nm y 200nm de radio. Estos picos

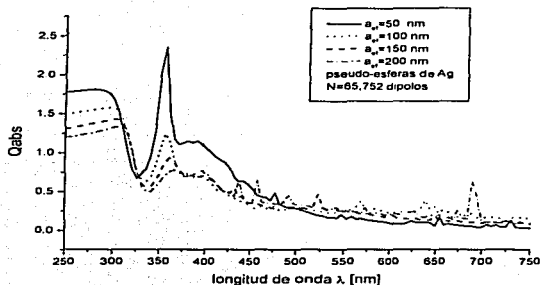


Figura 4.5: Eficiencia de absorción Q_{abs} para esferas de Ag. con radios comprendidos entre los 50nm y los 20nm.

aparecen en los espectros a partir de longitudes de onda mayores a 450nm y no tienen una explicación física, se originan debido a la falta de convergencia de los espectros calculados por DDSCAT. Como prueba de esto en la figura 4.6 mostramos el detalle de dos espectros de Qext, ambos corresponden a una esfera de Ag de 100nm de radio pero, el número de dipolos utilizados para aproximar a la esfera es en un caso de 65,752 y en otro de 221,119. En el espectro con $N = 221,119$ dipolos estos picos desaparecen debido a la buena convergencia a la solución encontrada por DDSCAT. Dicha convergencia en este caso depende esencialmente del número de dipolos utilizados para aproximar al dispersor, más no de la elección del parámetro de error h , ya que para $N = 65,752$ dipolos no encontramos diferencias entre los espectros calculados con $h = 10^{-3}$, $h = 10^{-4}$ y $h = 10^{-5}$. Esta falta de convergencia es frecuente en partículas metálicas y se debe a que, en el caso de la plata aunque en general para metales, la función dieléctrica es negativa y muy grande para longitudes de onda grandes.

En la figura 4.7 mostramos dos espectros de Qext, ambos para una esfera de plata de 50nm de radio. Uno de ellos se calculó en la aproximación de dipolo discreto con $N = 65,752$ dipolos y el otro utilizando el formalismo de Mie. Ambos espectros coinciden perfectamente para longitudes de onda menores a 350nm, pero para longitudes de onda mayores aunque son semejantes, no coinciden totalmente. Aun así, en este caso vemos que la convergencia entre ambos resultados es buena. Al incrementar el radio de la esfera las discrepancias aumentan ya

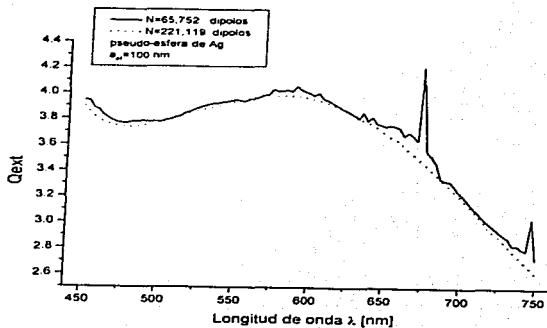


Figura 4.6: Q_{ext} para una pseudo-esfera de Ag modelada con 65,752 dipolos y con 221,119 dipolos.

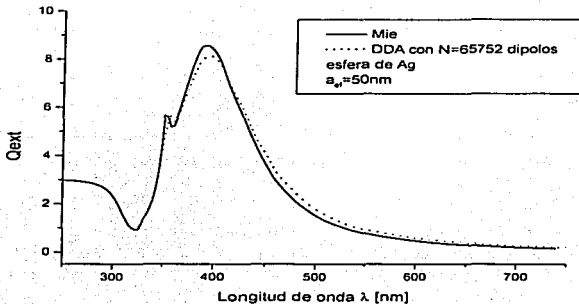


Figura 4.7: Eficiencia de extinción Q_{ext} de una esfera de Ag de 50nm de radio. Se compara el espectro de Q_{ext} obtenido con Mie y el obtenido con DDA.

que la aproximación de dipolo discreto es sensible a la distancia de separación entre dipolos d , la cual en este caso es $d = 0,003nm$ para una esfera de radio $a_p = 50nm$, pero es cuatro veces mayor si el radio de la esfera es de 200nm.

En esta parte estudiaremos algunos espectros ópticos para esferas de silicio con radios comprendidos entre los 50nm y los 150nm. Escogimos al Si entre los siguientes semiconductores: InAs, InP, Ge, GaP y GaAs principalmente porque es el material que requiere de un mayor número de dipolos por unidad de volumen para satisfacer el criterio de convergencia más riguroso propuesto por Draine (Ec.3.31) para DDA. De tal forma que era un buen candidato para probar la flexibilidad y utilidad de DDSCAT. Además el Si presenta espectros ópticos físicamente muy interesantes como veremos a continuación.

En la figura 4.8 calculamos, en la aproximación de dipolo discreto, la eficiencia de extinción Q_{ext} como función de la longitud de onda λ para esferas de Si inmersas en vacío y con distintos radios. El radio de cada pseudo-esfera es de 50nm, 100nm y 150nm. La función dieléctrica que utilizamos para caracterizar a las esferas de Si la obtuvimos de tablas[59], y corresponde a mediciones hechas sobre Si-bulto a 300K, no incluyen la corrección debida al tamaño de las partículas. Cada esfera es aproximada por 65.752 dipolos, de los cuales aproximadamente el 7% está en la superficie. En la figura 4.8 se observa que el espectro de extinción

para la esfera con $a_{ef} = 50nm$ decrece suavemente para longitudes de onda menores a los $370nm$. Luego, en la región en la cual la parte imaginaria de la función dieléctrica se hace positiva (Fig. 4.10) aparecen dos picos agudos y después de los $500nm$ decae rápidamente a cero. Para el caso de las esferas con radios $a_{ef} = 100nm$ y $a_{ef} = 150nm$ el comportamiento es similar al de la esfera de $50nm$ de radio para longitudes de onda menores a los $370nm$. Pero para longitudes de onda mayores, en ambos casos, aparece una estructura de modos muy rica y compleja. En la figura 4.9 mostramos los espectros de eficiencia de absorción Q_{abs} correspondientes a las esferas ya descritas. Observamos que la estructura del espectro de absorción que corresponde a la esfera de $50nm$ de radio es similar a la del respectivo espectro de extinción, diferenciándose básicamente en las alturas de los modos. Esto indica que las longitudes de onda en las que aparecen los modos de absorción y de dispersión son esencialmente las mismas. Para el caso de las esferas de $100nm$ y $150nm$ lo que se encuentra en los espectros de Q_{abs} es una estructura irregular con varios modos (Fig. 4.9) que tienen la tendencia a incrementar su altura conforme aumenta la longitud de onda. El espectro de Q_{abs} para la esfera de radio $a_{ef} = 100nm$ presenta cuatro modos especialmente agudos localizados alrededor de $410nm$, $450nm$, $490nm$ y $560nm$. Estos modos de absorción son distinguibles en el espectro de extinción, destacando especialmente los que aparecen en torno a $490nm$ y a $560nm$, tal y como puede observarse en la Fig. 4.8. En el caso de una esfera con $a_{ef} = 150nm$ el espectro de Q_{abs} presenta también cuatro modos agudos localizados en torno a $410nm$, $460nm$, $510nm$ y $640nm$. Es claro que al aumentar el radio de las esferas los modos de absorción se hacen menos intensos y cambian su posición moviéndose a longitudes de onda mayores. Los modos de absorción para la esfera de $150nm$ de radio también son distinguibles en el espectro de extinción respectivo. Podemos afirmar que las resonancias de absorción debidas a la excitación de modos de superficie están acompañadas de resonancias de dispersión, cuyos modos son más suaves y anchos, localizadas aproximadamente en las mismas longitudes de onda.

En la figura 4.10 graficamos la parte real e imaginaria de la función dieléctrica ϵ del silicio, vemos que para longitudes de onda comprendidas entre los $250nm$ y los $450nm$ la norma de dicha función es considerablemente mayor que la unidad. En la figura 4.11 mostramos dos espectros de Q_{ext} , ambos para una esfera de Si de $50nm$ de radio. Uno de ellos se calculó en la aproximación de dipolo discreto con $N = 65,752$ dipolos y el otro utilizando el formalismo de Mie. En este caso la convergencia entre ambos resultados es bastante buena. Sin embargo, al aumentar el radio de la esfera las diferencias aumentan, esto se debe a que la solución que encuentra DDSCAT es sensible a la distancia de separación entre dipolos d , la cual para una esfera de radio $a_{ef} = 50nm$ y con $N=65,752$ dipolos es de $d = 0,003nm$ y aumenta a $d = 0,009nm$ si el radio de la esfera es de $150nm$.

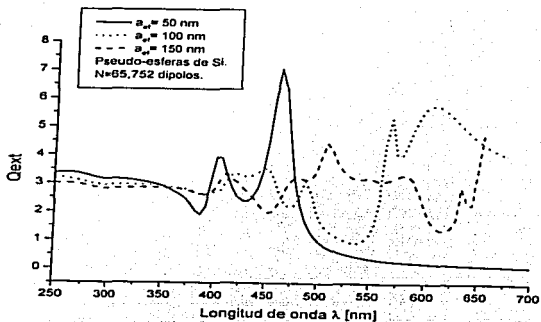


Figura 4.8: Eficiencias de extinción Q_{ext} para esferas de Si con radios comprendidos entre los 50nm y los 150nm

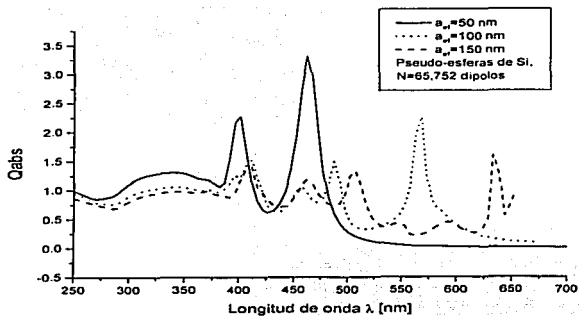


Figura 4.9: Eficiencias de absorción Q_{abs} para esferas de Si con radios de entre 50nm y 150nm.

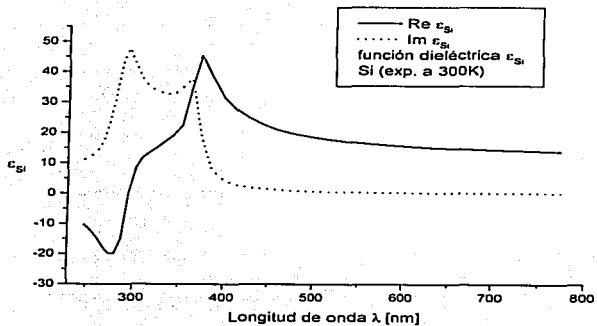


Figura 4.10: Parte real e imaginaria de la función dieléctrica del Si.

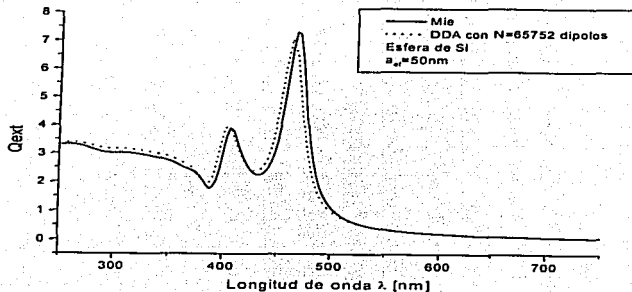


Figura 4.11: Eficiencia de extinción para una esfera de Si de 50nm de radio. Comparamos la Q_{ext} obtenida con DDA contra la obtenida con Mie.

4.3. El cubo.

En esta sección estudiamos el siguiente sistema físico: un cubo, de lado L caracterizado por una cierta función dieléctrica o un índice de refracción, el cual se encuentra en el vacío y está sujeto a un campo electromagnético con vector de onda \mathbf{k} paralelo a una de las caras de dicho cubo. En la primera parte de esta sección analizamos el caso de un cubo cuyas dimensiones son pequeñas comparadas con la longitud de la onda incidente y comparamos los resultados obtenidos al usar la aproximación de dipolo discreto y el código DDSCAT con los resultados que se encuentran en el contexto del formalismo de la representación espectral (RE). El estudio se lleva a cabo con cubos caracterizados por una función dieléctrica que más adelante describiremos y para cubos de plata (Ag) y oro (Au). Debido a que los espectros de estos cubos presentan una estructura rica en modos de absorción el sistema resulta muy útil para estudiar la convergencia de la solución obtenida con DDSCAT como función del número de dipolos N que se utilizan para aproximar al cubo, dicha convergencia es respecto a los resultados obtenidos en el contexto de la RE. También resulta útil para estudiar la sensibilidad que presenta el código DDSCAT en términos del número de puntos que es necesario calcular en un espectro para garantizar que al menos los modos más relevantes aparezcan en dicho espectro. En la siguiente parte de esta sección calculamos la extinción,

absorción y dispersión de un cubo caracterizado por una función dieléctrica de Drude y de un conjunto de cubos o pseudo-cubos de plata (Ag) con radios efectivos de 50nm y 150nm.

A continuación presentamos el estudio de un cubo con dimensiones muy pequeñas comparadas con la longitud de onda de la luz incidente. El principal objetivo es comparar los resultados obtenidos utilizando la aproximación de dipolo discreto y el código DDSCAT con los resultados que se encuentran en el contexto del formalismo de la representación espectral (RE). El estudio se realiza sobre un cubo cuyo lado mide $l = 1,6nm$, esto es, con un radio efectivo $a_{ef} = 1nm$. El campo eléctrico de la onda incidente es perpendicular a una de sus caras. La función dieléctrica ϵ con la que caracterizamos al material que conforma al cubo está descrita por la siguiente ecuación:

$$\epsilon(\lambda) = 1 - \frac{1}{\lambda_p/\lambda - i\gamma}$$

en donde $\lambda_p = 50nm$ y el factor de amortiguamiento adimensional es $\gamma = 0,005$. Esta función dieléctrica no corresponde a un sistema físico real, fue propuesta con el fin de poder realizar los cálculos que presentaremos a continuación. En la figura 4.12 se muestran dos espectros de densidad de modos $g(S)$ calculados utilizando el formalismo de la representación espectral. El primero de ellos (a) es resultado de un cálculo realizado por R. Fuchs utilizando un código basado en la técnica de RE, el otro espectro (b) se debe a G. Ortiz quién obtuvo este espectro con un código diferente elaborado por él mismo y basado en la misma técnica. Ambos códigos emplean para modelar al cubo una red rectangular con 11^3 elementos (esferas). El espectro de $g(S)$ de la figura (c) se obtuvo empleando en DDA un arreglo cubico de $N=11^3$ dipolos y fue necesario encontrar una forma de relacionar la eficiencia de absorción con la densidad de modos (ver capítulo anterior). Los tres espectros son muy semejantes en estructura y poseen una rica presencia de modos de absorción, los espectros (a) y (c) muestran diez u once resonancias mientras que el espectro (b) tiene una mejor resolución y se observan más resonancias. Esto se debe al que el método empleado por G. Ortiz permite fijar el número de modos con los que se quiere obtener la solución. Sin embargo, solamente seis de estas resonancias debidas a la aparición de modos de superficie en las caras del cubo tienen un peso significativo en el espectro de $g(S)$. Los tres espectros coinciden en la posición y altura de los seis principales modos normales o resonancias de absorción. En este caso específico, utilizando DDSCAT y graficando 100 puntos en el espectro de densidad de modos $g(S)$, no se observaban las tres resonancias de absorción con un índice de modos mayor. De tal forma que fue necesario refinar la cantidad de puntos utilizados para construir el espectro que presentamos, el cual fue hecho con 150 puntos. La conclusión en este sentido es que si tenemos un espectro que se sospecha tiene con mucha estructura es necesario aumentar la densidad de puntos calculados por DDSCAT en dicha región. El manejo del código es muy sensible en este sentido. En la figura 4.13 reproducimos un esquema debido a R. Fuchs[36] que

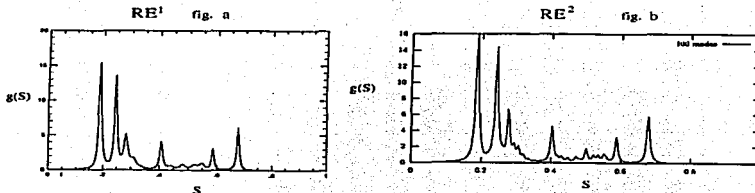


Figura 4.12: Densidad de modos $g(S)$ como función del índice de modos S . Ambos espectros (a) y (b) fueron calculados independientemente utilizando el formalismo de la representación espectral.

muestra los modos normales correspondientes a las seis resonancias principales de absorción, en ella se muestran las cargas de polarización en la superficie, para cada modo, en un octavo del cubo suponiendo que el campo incidente esta en la dirección z . El lector interesado en una descripción más detallada de estos modos puede referirse al excelente artículo de R. Fuchs[36] que trata este tema.

En la siguiente parte de esta sección calculamos espectros de extinción Q_{ext} para cubos aislados de plata y oro. Las dimensiones de dichos cubos ($a_{cub} \sim 60nm$) hacen necesaria una corrección a la función dieléctrica que caracteriza al bulto en estos materiales. La función dieléctrica que utilizamos en estos cálculos, ya sea Ag o Au , es la obtenida experimentalmente por Johnson y Christy [57], pero con una corrección que toma en cuenta el mecanismo de amortiguamiento debido a las colisiones de los electrones de conducción con la superficie de la partícula. De tal forma, que empleamos la siguiente expresión para el cálculo de dicha función dieléctrica ϵ [58]:

$$\epsilon = \epsilon_b - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)} + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau + i/\tau_a)}, \quad (4.1)$$

en donde ϵ_b es el valor experimental de la función dieléctrica del bulto, ω_p es la frecuencia angular de plasma y $1/\tau$ es el factor de amortiguamiento. El término de amortiguamiento debido a la superficie esta dado por $1/\tau_a \approx v_F/a_{ef}$, en donde v_F es la velocidad de Fermi y a_{ef} el radio efectivo. Para el caso de la plata[60] tenemos que $\hbar\omega_p = 9,6eV$, $\hbar/\tau \approx 0,018eV$ y $v_F = 1,4 \times 10^6 m/s$. Para el oro[61] utilizamos los siguientes parámetros: $\hbar\omega_p = 8,55eV$,

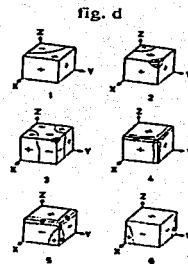
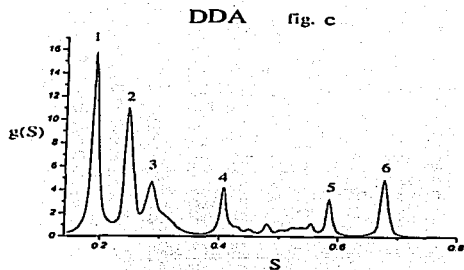


Figura 4.13: Mostramos la densidad de modos $g(S)$ como función del índice de modos. Las seis resonancias de absorción principales están numeradas y (d) mostramos los modos normales respectivos. El cálculo del espectro de $g(S)$ se realizó en la aproximación de dipolo discreto.

$$h/\tau \approx 0.108eV \text{ y } v_F = 1,41 \times 10^6 \text{ m/s.}$$

En la figura 4.14 mostramos dos espectros de eficiencia de extinción Q_{ext} . Ambos corresponden a un cubo de plata de lado $l = 9,59nm$ o equivalentemente, con un radio efectivo $a_{ef} = 5,95nm$. El campo eléctrico de la onda incidente es perpendicular a una de sus caras. La función dieléctrica con la que caracterizamos al material es la descrita en el párrafo anterior (Ec.4.1) con los parámetros asociados a la plata. En el caso del espectro calculado utilizando la aproximación de dipolo discreto el número de dipolos N empleados para simular al cubo es de $N = 110.592$. El otro espectro fué calculado por G. Ortiz utilizando el método de la representación espectral (RE), empleando una malla cuadrada con el mismo número de elementos. Aunque ambos espectros son en general semejantes, presentan diferencias en la estructura del primer máximo local en torno a $\lambda = 380nm$, en donde el espectro de DDA muestra un sólo modo mientras que el espectro de RE presenta dos. Esta diferencia se debe a la cantidad de puntos calculados con DDSCAT, que fue de 100, a partir de los cuales se generó el espectro de Q_{ext} . Como ya mencionamos, si un espectro presenta mucha estructura resulta necesario calcular una mayor densidad de puntos para aumentar la resolución de dicho espectro, sin embargo esto tiene la desventaja de aumentar también el tiempo necesario para realizar el cálculo. Las dimensiones de este cubo de Ag son muy pequeñas respecto a las longitudes de onda de la luz incidente. Como consecuencia, en dicho régimen electrostático, la extinción se compone esencialmente de la absorción. De tal manera que lo que observamos en los espectros de la Fig. 4.14 son las resonancias de absorción. En el espectro obtenido con DDA observamos que sobresalen dos modos de absorción, el primero en torno a $\lambda = 380nm$ y el segundo en $\lambda = 400nm$, mientras que el espectro de RE muestra dos modos más de menor altura en $\lambda = 370nm$ y $\lambda = 350nm$. Para longitudes de onda menores a $350nm$ la estructura que se observa en el espectro se debe a las transiciones intrabanda en la Ag. Este espectro de Q_{ext} (Q_{abs}) calculado para un cubo contrasta con el espectro calculado para una esfera de las mismas dimensiones y del mismo material, que aunque no lo presentamos, tiene un solo plasmon de superficie. La principal ventaja de emplear la RE es que en principio la resolución del espectro es mayor. Sin embargo, solo es posible calcular espectros ópticos utilizando la representación espectral si las partículas son mucho más pequeñas que la longitud de la onda incidente, es decir la RE solamente es útil en la aproximación cuasiestática.

En la figura 4.15 mostramos dos espectros de Q_{ext} . Ambos corresponden a un cubo de oro de radio efectivo $a_{ef} = 5,95nm$ (lado $l = 9,59nm$). El campo eléctrico de la onda incidente es perpendicular a una de las caras del cubo. La función dieléctrica con la que caracterizamos al material es la descrita por la ecuación 4.1 con los parámetros del Au. En el espectro calculado utilizando la aproximación de dipolo discreto el número de dipolos N empleados para simular al cubo es de $N = 110.592$, el otro espectro fué calculado por G. Ortiz utilizando el método de la representación espectral (RE) con una malla cuadrada con el mismo número

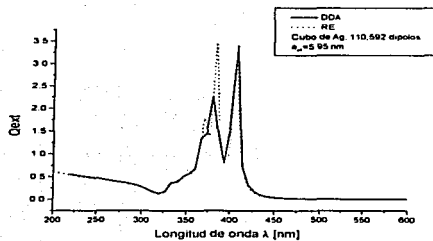


Figura 4.14: Graficamos la Q_{ext} como función de la longitud de onda para un cubo de plata de $9.6nm$ de lado. El campo incidente es perpendicular a una de las caras de dicho cubo.

de elementos. En contraste con el cubo de plata, cuyo espectro tiene más estructura, los espectros calculados con DDA y RE coinciden muy bien. Las dimensiones de esta partícula cúbica son muy pequeñas comparadas con la longitud de onda de la luz incidente, de tal forma que toda la estructura del espectro de extinción se debe únicamente a los efectos de absorción. En el espectro de Qext aparece una estructura muy ancha para longitudes de onda comprendidas entre los $200nm$ y los $500nm$, esta estructura tiene su origen en la excitación de plasmones de superficie y en las transiciones intrabanda las cuales borran el detalle de los modos de superficie. Además, en torno a $\lambda = 530nm$ se observa un máximo local que corresponde al plasmón de superficie asociado al modo de polarización uniforme. Luego, para longitudes de onda mayores a $600nm$ la absorción decrece haciéndose casi cero. En contraste con el espectro de Qext para un cubo de las mismas dimensiones pero de Ag (Fig. 4.14), el cubo de Au tiene una eficiencia de extinción (absorción) mucho menor que la del cubo de Ag, además de que presenta una estructura en donde los modos de superficie no son distinguibles con claridad. La comparación de los espectros de Qext de los cubos de Ag y Au nos permite afirmar que cada una de estas partículas tiene asociado un espectro de extinción (absorción) con una estructura característica. Dicha estructura refleja el comportamiento del material del cual están hechas, pero también la forma de las partículas, en este caso cubos cuyo lado mide $l = 9.59nm$.

En la figura 4.16 y 4.17 calculamos, en la aproximación de dipolo discreto, la eficiencia de extinción Q_{ext} y de absorción Q_{abs} , como función de la longitud de onda λ para cubos de Ag inmersos en vacío. El cálculo se realiza para un cubo de radio efectivo $a_{rf} = 50nm$ (lado

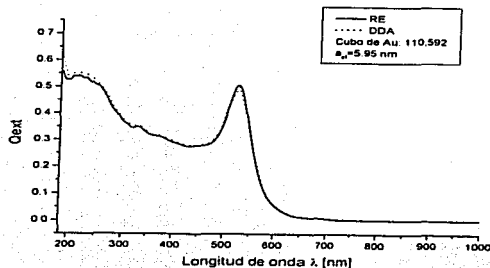


Figura 4.15: Graficamos la Q_{ext} como función de la longitud de onda para un cubo de Au cuyo lado mide $9.6nm$. El campo incidente es perpendicular a una de las caras de dicho cubo.

$l = 80.59nm$) y para un cubo con $a_c = 150nm$ ($l = 241.79nm$). La función dieléctrica que utilizamos para caracterizar a dichos cubos es la obtenida experimentalmente por Jhonson y Christy[57], y corresponde a mediciones hechas sobre Ag-bulto. Esta función dieléctrica no incluye la corrección debida al tamaño de las partículas. Cada cubo es aproximado por un arreglo de 65.752 dipolos. En la figura 4.16 se observa que ambos espectros de Q_{ext} presentan una estructura característica con varios modos relativamente agudos para longitudes de onda $\lambda \lesssim 440nm$ y luego un modo más suave que es un máximo. En ambos espectros, para longitudes de onda $\lambda \lesssim 340nm$, se observa una estructura ancha y un mínimo, ambos asociados a transiciones intrabanda en la Ag. El espectro de Q_{ext} del cubo con $a_c = 50nm$ muestra cuatro modos localizados en $\lambda = 350nm$, $\lambda = 370nm$, $\lambda = 385nm$ y $\lambda = 415nm$. Observando el espectro de Q_{abs} correspondiente (Fig. 4.17) se deduce que estos son modos de absorción debidos a plasmones de superficie que se excitan en las caras del cubo. Luego, en el espectro de Q_{ext} se observa una estructura más suave, que para el caso del cubo de $a_c = 50nm$ tiene su máximo en $\lambda = 450nm$, y que al aumentar el tamaño de la partícula se recorre a longitudes de onda mayores, de tal manera que para el cubo de $a_c = 150nm$ la posición del máximo está en $\lambda = 620nm$. Estos máximos en la extinción se deben a la interferencia entre la luz incidente y la luz dispersada por el cubo, por lo que esta estructura de interferencia corresponde a la dispersión. En el espectro de Q_{abs} para un cubo de $a_c = 150nm$ se observan tres modos de absorción debidos a la excitación de plasmones en la

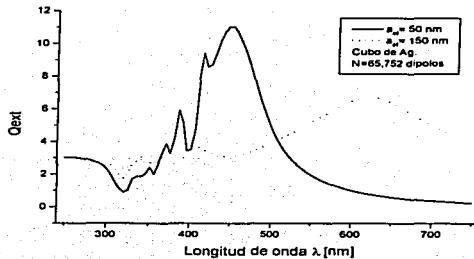


Figura 4.16: Graficamos la eficiencia de extinción Q_{ext} para dos cubos de Ag, el primero de ellos con un radio efectivo de 50nm. El otro cubo tiene un radio efectivo de 150nm. El campo incidente es perpendicular a una de sus caras.

superficie del cubo, estos modos están localizados en $\lambda = 340nm$, $\lambda = 370nm$ y $\lambda = 410nm$. También observamos un pico muy pronunciado alrededor de $\lambda = 720nm$ el cual no tiene una explicación física y se debe a la falta de convergencia en el cálculo de DDA. La falta de convergencia en este caso es resultado de utilizar la función dieléctrica de la Ag, la cual es negativa y muy grande para longitudes de onda grandes y al hecho de que con $N=65,752$ dipolos la distancia de separación entre dipolos es de $d = 0,012nm$, tres veces mayor que la d correspondiente a un radio efectivo de 50nm, lo cual vulnera la capacidad de DDSCAST de calcular la absorción correctamente.

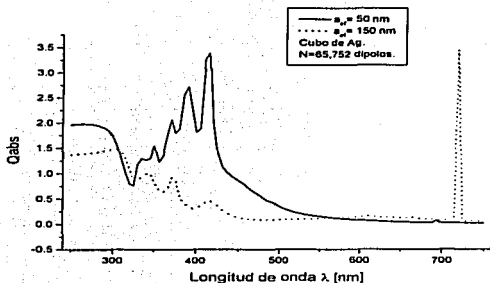


Figura 4.17: Graficamos la eficiencia de absorción Q_{abs} para dos cubos de Ag, el primero de ellos con un radio efectivo de 50nm. El otro cubo tiene un radio efectivo de 150nm. El campo incidente es perpendicular a una de sus caras.

4.4. El esferoide.

En esta sección estudiamos el siguiente sistema físico: un esferoide, caracterizado por una cierta función dieléctrica, el cual se encuentra inmerso en el vacío estando sujeto a la acción de un campo electromagnético con vector de onda k paralelo o perpendicular al semi-eje mayor del elipsoide. En la primera parte de esta sección analizamos el caso de esferoides cuyas dimensiones son pequeñas comparadas con la longitud de la onda incidente. Comparamos los resultados obtenidos al usar la aproximación de dipolo discreto y el código DDSCAT, con los resultados que se encuentran en el contexto del formalismo de la representación espectral (RE) y con los encontrados en el contexto de lo que llamamos anteriormente la aproximación electrostática para un elipsoide. Calculamos además una serie de espectros para esferoides de plata (Ag) cuyo radio efectivo va de los 50nm a los 150nm. Debido a que no encontramos en la literatura espectros para partículas esferoidales de este tamaño no fue posible presentar una comparación, sin embargo los resultados presentados arrojan luz sobre el tema por lo cual creemos necesario presentarlos.

A continuación iniciamos el estudio de un esferoide prolato con dimensiones muy pequeñas comparadas con la longitud de onda de la luz visible. El principal objetivo es comparar los resultados obtenidos utilizando la aproximación de dipolo discreto y el código DDSCAT con

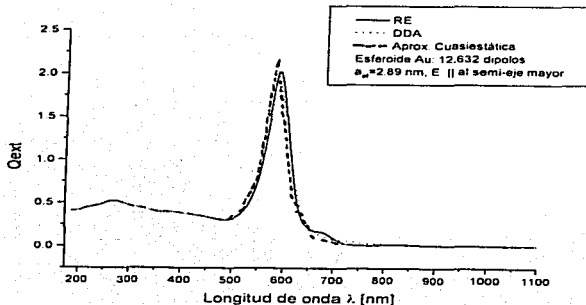


Figura 4.18: Graficamos la eficiencia de extinción de un esferoide prolato de Au. El radio efectivo es de 2.89nm y el campo incidente es paralelo al semi-eje mayor. Comparamos los resultados obtenidos con RE, DDA y AC.

los resultados que se encuentran en el contexto del formalismo de la representación espectral (RE) con el programa elaborado por G. Ortiz y con los encontrados en el contexto de lo que en el capítulo anterior llamamos la aproximación electrostática para un elipsoide y que fueron calculados con un programa en fortran elaborado con este fin. El estudio se realiza sobre un esferoide prolato con una razón del semi-eje mayor al semi-eje menor de 3 : 1, el radio efectivo es $a_f = 2.89nm$ y el número de dipolos empleados para aproximar a dicho esferoide es de $N=12,632$. De tal manera que la distancia de separación entre dipolos es de $d = 0.2nm$, por lo que la longitud del semi-eje mayor es de $12nm$ y la del semi-eje menor de $4nm$. La función dieléctrica que utilizamos para caracterizar a este esferoide es la del Au-bulto con la corrección de tamaño y los parámetros ya mencionados anteriormente. En la figura 4.18 mostramos el espectro de Q_{ext} para el esferoide referido cuando el campo es paralelo al semi-eje mayor. Lo que se observa es una muy buena concordancia entre las distintas aproximaciones.

En la figura 4.19 se muestra el espectro de Q_{ext} pero para el caso en el cual el campo es perpendicular al semi-eje mayor del esferoide. Los resultados de DDA y RE tienen una muy buena concordancia, el espectro calculado en la aproximación cuasi-estática (AC) presenta

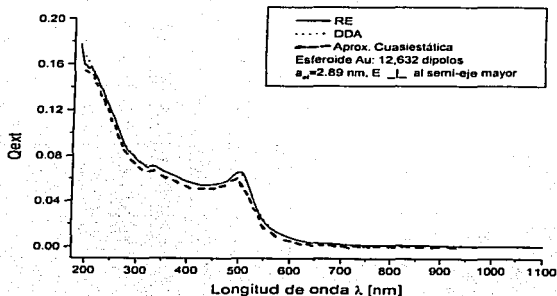


Figura 4.19: Graficamos la eficiencia de extinción de un esferoide prolato de Au. El radio efectivo es de 2.89nm y el campo incidente es perpendicular al semi-eje mayor. Comparamos los resultados obtenidos con RE, DDA y AC.

la misma estructura pero su altura es ligeramente menor que la de los otros dos espectros. Esto se debe a que en los volúmenes de las partículas no son exactamente los mismos, ya que en el caso de DDA el volumen de la partícula se define a través del radio efectivo mientras que en la aproximación cuasi-estática el volumen se define a través de los semi-ejes mayor y menor. También realizamos cálculos para otros elipsoides de mayor tamaño pero con la misma forma y aunque no presentaremos los espectros obtenidos, podemos decir que al aumentar el tamaño de los esferoides el único efecto que se observa en los espectros de Q_{ext} obtenidos en la aproximación electrostática es el de incrementar la altura de los modos. Mientras que en el caso de los espectros obtenidos con DDA dichas resonancias se hacen más anchas y desplazan ligeramente su posición a longitudes de onda mayores.

En la figura 4.20 calculamos dos espectros de eficiencia de extinción Q_{ext} para un esferoide prolato de Ag inmerso en vacío. La dirección del campo incidente es en un caso paralela al semi-eje mayor y en el otro perpendicular a este. En la figura 4.21 mostramos dos espectros de Q_{ext} para un esferoide prolato de Au, de nuevo la dirección del campo incidente es en un caso paralela al semi-eje mayor y en el otro perpendicular a dicho eje. Ambos esferoides se simularon con $N = 12,632$ dipolos y tienen una razón de semi-ejes mayor a menor de 3 : 1, el radio efectivo de ambos es $a_{ef} = 2.89nm$. La función dieléctrica que utilizamos

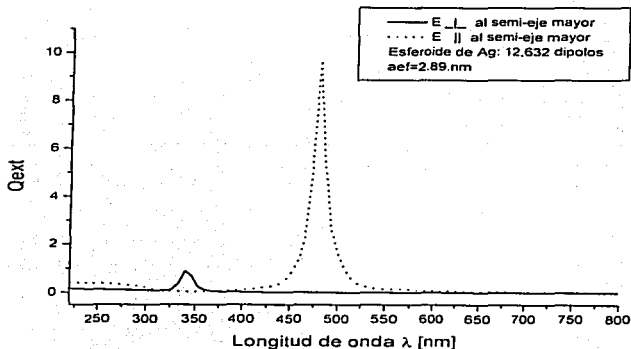


Figura 4.20: Graficamos la Q_{ext} para un esferoide prolato de Ag con radio efectivo de 2.89nm. El campo incidentes es en un caso paralelo y en otro perpendicular al semi-eje mayor del esferoide.

para caracterizar a estos esferoides es en cada caso la del bulto con la corrección de tamaño respectiva. Como se ve en las figuras 4.20 y 4.21 ambas partículas elipsoidales muestran una resonancia principal para cada una de las orientaciones del campo externo. En particular, en la Fig. 4.20, el elipsoide de Ag muestra una resonancia de absorción muy aguda para el caso de un campo externo \mathbf{E}_{inc} paralelo al semi-eje mayor que se localiza en $\lambda \approx 475nm$. Para el caso de un \mathbf{E}_{inc} perpendicular al semi-eje mayor, se observa una resonancia de absorción cuya estructura es más ancha, con una intensidad diez veces menor que la del modo ya mencionado, y que se localiza en torno a $\lambda \approx 340nm$. La estructura que se observa para longitudes de onda menores a 300nm es debida básicamente a las transiciones intrabanda en la Ag.

En la Fig. 4.21 lo que se observa es que el esferoide de Au presenta una resonancia de absorción muy aguda para el caso de un \mathbf{E}_{inc} paralelo al semi-eje mayor, dicha resonancia se localiza en $\lambda \approx 600nm$. Si \mathbf{E}_{inc} es perpendicular al semi-eje mayor, lo que aparece es un resonancia con una estructura más ancha y de menor altura localizada en torno a $\lambda \approx$

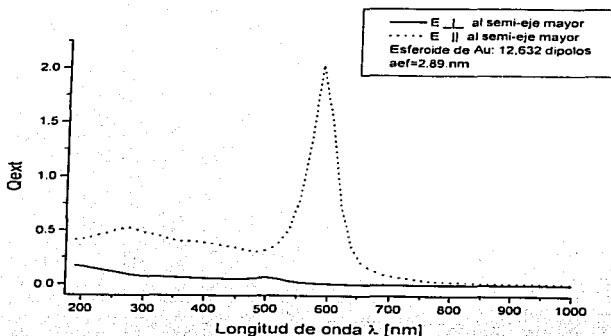


Figura 4.21: Graficamos la Q_{ext} para un esferoide prolato de Au con radio efectivo de 2.89nm. El campo incidentes es en un caso paralelo y en otro perpendicular al semi-eje mayor del esferoide.

520nm. En ambos casos, $E_{inc||}$ y \perp al semi-eje mayor, aparece una estructura muy ancha y aplanada a longitudes de onda menores a 500nm, la cual se debe principalmente a transiciones intrabanda en el Au. En el caso del espectro para el cual $E_{inc||}$ al semi-eje mayor se observa también una resonancia de absorción en $\lambda \approx 270nm$, aunque su estructura está muy diluida en la estructura originada por las transiciones intrabanda. Al observar los espectros de las figuras 4.20 y 4.21, resulta claro que la principal contribución a Q_{ext} se debe a la excitación de un plasmón de superficie cuya localización, ancho e intensidad depende tanto de la geometría específica de cada partícula como del material del cual esta hecha. Tanto para el esferoide de Ag, como para el de Au, la principal contribución a Q_{ext} es la del plasmón de superficie originado por un campo externo paralelo al semi-eje mayor de dicho esferoide prolato.

Para concluir esta sección estudiamos a un esferoide prolato con una razón del semi-eje mayor al semi-eje menor de 3 : 1, el radio efectivo es $a_{ef} = 50nm$ y el número de dipolos empleados para aproximar a dicho esferoide es de $N = 56,559$. La distancia de separación entre dipolos es de $d = 2.1nm$, por lo que la longitud del semi-eje mayor es de 207.9nm y la del semi-eje menor de 69.3nm. La función dieléctrica que utilizamos para caracterizar a

este esferoide es la de Ag-bulto ya descrita [57]. En la figura 4.22 calculamos los espectros de Q_{ext} y Q_{abs} para el caso en el cual el campo incidente es paralelo al semi-eje mayor. En el espectro de Q_{ext} se observa que para longitudes de onda $\lambda \lesssim 325nm$, aparece una estructura ancha y que culmina en un mínimo. Una estructura idéntica pero de menor altura se observa en el caso del espectro de Q_{abs} , esta última debida a transiciones intrabanda en la Ag. Luego, para $\lambda \gtrsim 325nm$ el espectro de Q_{ext} muestra tres máximos locales localizados en $\lambda \simeq 360nm$, $\lambda \simeq 430nm$ y $\lambda \simeq 660nm$, el último de éstos con una anchura mucho mayor que la de los dos primeros máximos. En el espectro de Q_{abs} se observan dos resonancias de absorción localizadas en $\lambda \simeq 360nm$ y $\lambda \simeq 430nm$, la primera de ellas se debe al plasmon de superficie asociado al modo de polarización uniforme y es del doble de altura que la segunda. Ambas se localizan en las mismas longitudes de onda en las cuales se observan los dos primeros máximos locales en la extinción. De tal forma que podemos afirmar que el máximo en el espectro de Q_{ext} que se localiza en $\lambda \simeq 660nm$, se debe a la interferencia entre el campo incidente y el campo dispersado por el esferoide, esta estructura de interferencia es debida únicamente a la dispersión. Mientras que el resto de la estructura de Q_{ext} tiene una componente de absorción y otra de dispersión. Tenemos entonces que para longitudes de onda $\lambda \lesssim 475nm$, las resonancias de absorción debidas a la excitación de modos de superficie están acompañadas de resonancias de dispersión.

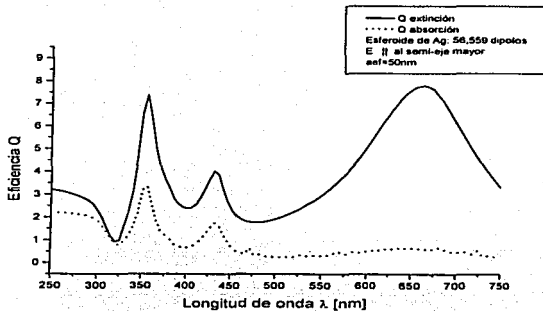


Figura 4.22: Graficamos la eficiencia de extinción y de absorción de un esferoide de Ag de 50nm de radio efectivo. El campo incidente es paralelo al semi-eje mayor.

4.5. Paralelepípedos.

En esta sección estudiamos un sistema que consiste en un paralelepípedo, caracterizado por una cierta función dieléctrica, el cual se encuentra inmerso en el vacío y está sujeto a la acción de un campo electromagnético con vector de onda \mathbf{k} paralelo a alguna de sus caras. En particular, estudiamos dos sistemas: paralelepípedos caracterizados por una función dieléctrica de Drude y paralelepípedos de paladio (Pd), ambos con las mismas dimensiones. El estudio se lleva a cabo con dos orientaciones distintas de las caras del paralelepípedo respecto al vector de onda \mathbf{k} y a la dirección del campo eléctrico \mathbf{E} de la onda incidente.

A continuación iniciamos el estudio de un paralelepípedo con dimensiones muy pequeñas comparadas con la longitud de onda incidente. La función dieléctrica que utilizamos para caracterizarlo es la de Drude con una frecuencia de plasma $\hbar\omega_p = 4eV$ y un factor de amortiguamiento $\gamma = 0.02\omega_p$. Los lados de dicho paralelepípedo miden $l_x = 7.43nm$, $l_y = 7.43nm$ y $l_z = 2.47nm$, lo que equivale a tener un radio efectivo $a_{e,f} = 3.2nm$. En la figura 4.23 calculamos la eficiencia de absorción Q_{abs} para dicho paralelepípedo orientado de dos formas diferentes respecto al campo incidente, el cual está en la dirección del eje z , es decir $\mathbf{E} = E_z$, y tiene un vector de onda $\mathbf{k} = k_x$. El espectro con la línea continua (—) corresponde a la orientación $l_x = l_z = 3l_y$, mientras que el espectro con la línea punteada (---) corresponde a la orientación $3l_x = l_z = l_y$. El número de dipolos empleado para simular este sólido rectangular fué de $N = 1,125$. En ambos espectros encontramos un modo principal de absorción localizado en $\lambda \simeq 840nm$ y una estructura secundaria con cinco resonancias de absorción localizadas en $\lambda \simeq 375nm$, $\lambda \simeq 390nm$, $\lambda \simeq 550nm$, $\lambda \simeq 600nm$ y $\lambda \simeq 655nm$. Sin embargo, ambos espectros se diferencian en las alturas de los picos de absorción. La altura de la resonancia principal para la orientación $3l_x = l_z = l_y$ es aproximadamente de $3/4$ la altura de la misma resonancia para la orientación $l_x = l_z = 3l_y$. Esta situación cambia a longitudes de onda menores a $600nm$, en donde la altura de las resonancias asociadas a la orientación $3l_x = l_z = l_y$ es aproximadamente el doble de la altura de las resonancias de absorción para la orientación $l_x = l_z = 3l_y$. Es decir, un paralelepípedo con las características mencionadas presenta mayor absorción a longitudes de onda menores si el campo incidente es paralelo a una de sus caras de menor área mientras que la situación se invierte si el campo incidente es paralelo a una de las caras de mayor área. Esto prueba que en principio es posible distinguir los espectros asociados a orientaciones diferentes de una misma nanoestructura. Aunque no presentamos los resultados, realizamos este mismo estudio con un paralelepípedo de radio efectivo $a_{e,f} = 1.7nm$, con la misma función dieléctrica, las mismas dimensiones relativas y la misma orientación del campo incidente respecto a sus caras. Lo que encontramos fué un comportamiento muy similar en la estructura de resonancias, con la diferencia de que para este radio efectivo ($a_{e,f} = 1.7nm$), la posición del modo principal de absorción se desplaza a una longitud de onda menor localizándose en $\lambda \simeq 760nm$.

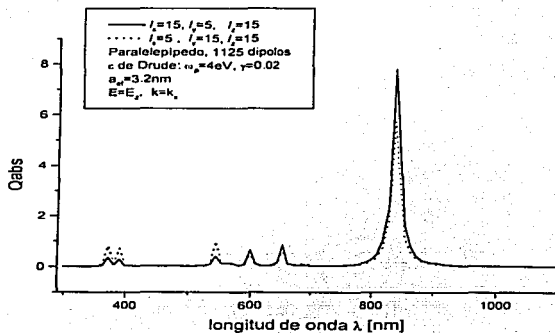


Figura 4.23: Graficamos la eficiencia de absorción Q_{abs} para dos orientaciones diferentes de un paralelepípedo de 3.2nm de radio efectivo. El paralelepípedo está caracterizado a través de una función de Drude.

Ahora estudiaremos a un paralelepípedo de paladio (Pd) con radio efectivo $a_{r,f} = 3.2nm$. La función dieléctrica que empleamos fue obtenida experimentalmente por Y. Boreztein[62]. Los lados de este paralelepípedo miden $l_a = 7.43nm$, $l_b = 7.43nm$ y $l_c = 2.49nm$, su orientación respecto a un sistema coordenado con ejes x, y, z es $l_x = l_z = 3l_y$. El número de dipolos empleados para simular al paralelepípedo es de $N = 1,125$. En la figura 4.24 calculamos la eficiencia de absorción Q_{abs} para dos orientaciones diferentes del campo incidente \mathbf{E} . El espectro con la línea continua (---) esta asociado a un campo incidente \mathbf{E} paralelo al eje z , es decir $\mathbf{E} = E_z$. El espectro con la línea punteada (- - -) corresponde a un campo incidente paralelo al eje y , esto es $\mathbf{E} = E_y$. En ambos casos el vector de onda \mathbf{k} es paralelo al eje x . Lo que se observa en ambos espectros es una estructura muy ancha con una resonancia principal localizada en $\lambda \approx 250nm$, sobrepuesta a esta aparece una resonancia secundaria, de menor altura, localizada en $\lambda \approx 330nm$. Luego, la absorción decae rápidamente en ambos casos. La función dieléctrica del Pd es la que determina la anchura de de los modos de absorción, lo cual en este caso resulta en un espectro de Q_{abs} con poca estructura detallada. Sin embargo, es posible distinguir los espectros asociados a distintas orientaciones del campo incidente \mathbf{E} sobre el sólido rectangular estudiado. Para el caso en el que $\mathbf{E} = E_z$, la absorción es mayor que cuando $\mathbf{E} = E_y$. Esto es de esperarse ya que la orientación del paralelepípedo es $l_x = l_z = 3l_y$, de tal forma que el campo incidente $\mathbf{E} = E_z$ encuentra una superficie más elongada en la dirección del campo incidente que en el caso en el cual $\mathbf{E} = E_y$.

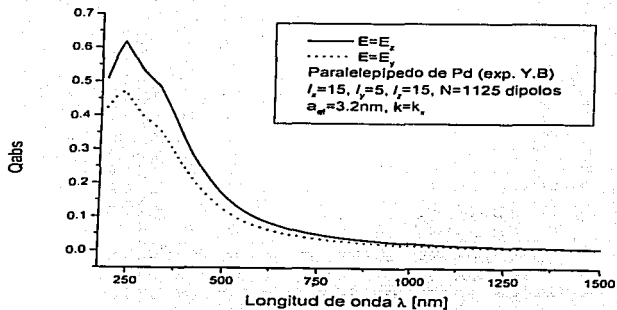


Figura 4.24: Graficamos la eficiencia de absorción Q_{abs} para dos orientaciones diferentes de un paralelepípedo de Pd, con un radio efectivo de 3.2nm.

4.6. Cilindros.

En esta sección calculamos espectros de absorción para un cilindro de Ag inmerso en el vacío y que se encuentra sujeto a la acción de un campo electromagnético con vector de onda k paralelo a una de sus caras planas. Estudiamos los casos en los cuales la razón del semi-eje mayor al semi-eje menor es mayor que uno, en cuyo caso hablamos de cilindros, y el caso en el cual la razón mencionada es menor que uno, en cuyo caso hablamos de discos. Comparamos las resonancias de absorción de ambas estructuras.

A continuación estudiamos la eficiencia de absorción de una estructura con forma cilíndrica inmersa en vacío y sujeta a un campo incidente con vector de onda k paralelo a una de sus caras planas, el campo eléctrico incidente es paralelo al eje del cilindro. En la figura 4.25 calculamos dos espectros de Q_{abs} como función de la longitud de onda λ del campo incidente. El espectro con la línea continua (—) está asociado a una estructura cilíndrica con una razón de semi-eje mayor a semi-eje menor igual a $r = a/b = 2$. El otro espectro, con la línea punteada (- - -), corresponde a una estructura cilíndrica con una razón de semi-eje mayor a semi-eje menor igual a $r = 0.5$ y a la cual llamaremos "disco". Ambas partículas tienen el mismo volumen definido por un radio efectivo $a_{ef} = 10nm$, y están caracterizadas por la función dieléctrica de la Ag-bulto [57]. En este caso, aunque estrictamente es necesaria, no emplearemos la corrección de tamaño. El espectro que corresponde al cilindro con una razón de semi-ejes $r = 2$, tiene una resonancia de absorción muy aguda localizada en $\lambda \approx 450nm$ y una estructura secundaria con otros tres modos de superficie localizados en $\lambda \approx 345nm$, $\lambda \approx 375nm$ y $\lambda \approx 480nm$. El espectro asociado al "disco" tiene una estructura con tres modos de superficie localizados en las longitudes de onda en las cuales se localizan los modos de superficie del cilindro, cuyo modo principal es seis veces mayor que el modo principal en el "disco". Esta situación se origina debido a que el campo incidente E encuentra una superficie más elongada y con menos bordes en el caso del cilindro que en el caso del "disco". Finalmente, resulta claro que es posible distinguir entre los espectros asociados a nanoestructuras que se diferencian en los detalles de su geometría.

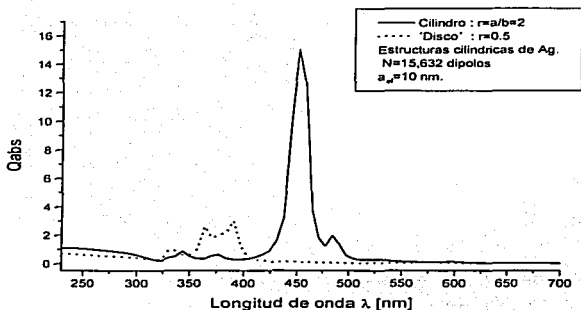


Figura 4.25: Graficamos la eficiencia de absorción de dos estructuras cilíndricas de Ag, ambas con un radio efectivo de 10nm.

4.7. Tetraedros y pirámides.

En esta sección calculamos espectros ópticos para un tetraedro y para dos "pseudo-pirámides" de base cuadrada. El primer sistema, consiste en un tetraedro de plata (Ag) inmerso en el vacío sujeto a la acción de un campo electromagnético con vector de onda \mathbf{k} perpendicular a una de sus caras. El otro sistema que estudiamos en esta sección consiste en una "pseudo-pirámide" de un material caracterizado por una función dieléctrica de Drude y que se encuentra inmersa en el vacío. Dicha "pseudo-pirámide" está sometida a la acción de un campo incidente \mathbf{E} , perpendicular a su base. Cada "pseudo-pirámide" se construye a partir de un cierto número de esferas colocadas en un arreglo semejante al de una pirámide. Dichas esferas contienen cada una, una determinada cantidad de dipolos.

En la figura 4.26 calculamos las eficiencias de extinción y absorción de un tetraedro de plata inmerso en vacío, su radio efectivo es de $a_{ef} = 50nm$. El campo eléctrico incidente \mathbf{E} es paralelo a una de las caras del tetraedro y apunta en la dirección de uno de sus vértices. El número de dipolos empleados para simular al tetraedro es de $N = 19,735$. Lo que se observa en la figura 4.26 es que el espectro de Q_{ext} tiene, para $\lambda > 320nm$, seis picos de extinción localizados en las longitudes de onda $\lambda \approx 335nm$, $\lambda \approx 365nm$, $\lambda \approx 390nm$, $\lambda \approx 430nm$, $\lambda \approx 475nm$ y $\lambda \approx 575nm$. La estructura que aparece a longitudes de onda menores a $320nm$ se debe básicamente a transiciones intrabanda. Como puede observarse de la comparación entre los espectros de Q_{ext} y Q_{abs} , el espectro de eficiencia de extinción Q_{ext} está dominado por la absorción en la región de longitudes de onda comprendida entre los $330nm$ y $450nm$. Pero, para longitudes de onda mayores a $450nm$, el espectro de Q_{ext} está dominado por la dispersión. En todo el intervalo de longitudes de onda para las cuales calculamos Q_{ext} y Q_{abs} , existe una competencia entre la absorción y la dispersión. Sin embargo, la absorción es mayor que la dispersión a longitudes de onda menores a $450nm$. En la estructura del espectro de Q_{abs} se observa un pico muy agudo en torno a $\lambda = 620nm$, dicho pico no tiene un origen físico y se debe al ruido numérico.

A continuación presentamos una serie de espectros de eficiencia de absorción y extinción debidos a una pseudo-pirámide inmersa en el vacío y la cual está sujeta a la acción de un campo electromagnético incidente \mathbf{E} , perpendicular a su base. Esta estructura pseudo piramidal se construye a partir de un cierto número de esferas colocadas en un arreglo rectangular, de tal forma que asemejan una pirámide. Cada una de las esferas que forman la "pseudo-pirámide" contienen a su vez una cantidad determinada de dipolos, la cual es la misma para todas las esferas que forman el arreglo. La razón por la cual estas "pseudo-pirámides" están formadas a partir de esferas se debe a que este es el tipo de bloques que es posible construir empleando el formalismo de la Matriz-T. La función dieléctrica que utilizamos para caracterizar a esta estructura es la de Drude con una frecuencia de plasma $\hbar\omega_p = 4eV$ y un factor de amortiguamiento $\gamma = 0.2\omega_p$. En la figura 4.27 mostramos dos

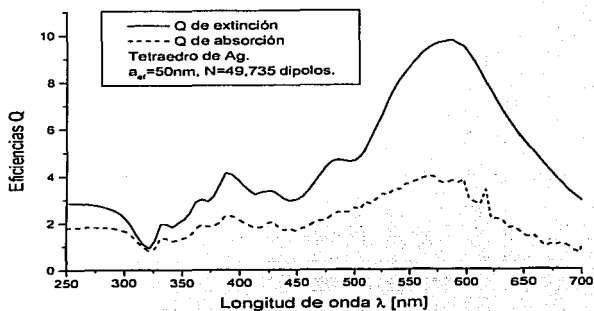


Figura 4.26: Grafiamos las eficiencias de extinción Q_{ext} y de absorción Q_{abs} de un tetraedro de Ag de 50nm de radio efectivo.

espectros de Qabs, el espectro con la línea continua (—) corresponde a pseudo-pirámide con 7×7 esferas en la base (cuadrada) y tiene cuatro pisos, de tal manera que el siguiente piso esta formado por 5×5 esferas, el siguiente por 3×3 esferas y el último por 1 sola esfera. El radio efectivo de esta estructura es $a_{ef} = 40nm$. El espectro con la línea punteada (- - -) es el de una pseudo-pirámide con 5×5 esferas en la base y con tres pisos, su radio efectivo es de $a_{ef} = 30nm$. Ambas pseudo-pirámides son simuladas con $N = 17,000$ dipolos. Comparamos estas estructuras con radios efectivos diferentes para estudiar como se refleja la evolución del tamaño en el espectro. Ambos espectros tienen una estructura muy ancha dominada por una resonancia de absorción que para el caso de la pseudo-pirámide con $a_{ef} = 40nm$ se localiza en $\lambda = 650nm$, desplazándose ligeramente a una longitud de onda menor $\lambda = 615nm$ para el caso en que $a_{ef} = 30nm$. En ambos espectros se alcanza a distinguir una estructura de modos secundaria y muy diluida, que aparece a longitudes de onda menores a $600nm$. A longitudes de onda mayores a los $700nm$ también se observa al menos un modo de absorción en ambos espectros el cual se desplaza a una λ mayor para el caso de $a_{ef} = 40nm$. Esta estructura de modos de absorción muy anchos y que se traslapan se debe al valor del amortiguamiento γ utilizado en la función de Drude, el cual es relativamente grande. Sabemos que la absorción que presenta un material es proporcional a la parte imaginaria de su función dieléctrica ϵ . En la función dieléctrica que empleamos para caracterizar estas pseudo-pirámides, la parte imaginaria directamente relacionada con γ , es de magnitud considerable. De tal manera que el espectro de Qext esta dominado por la absorción, tal como se ve en la figura 4.28, en la cual comparamos dos espectros de Qext y Qabs para una estructura piramidal con $a_{ef} = 40nm$. Resta mencionar que actualmente podemos generar un arreglo con un número arbitrario de esferas que formen una estructura piramidal como las aquí presentadas. Sin embargo, el código DDSCAT tiene ciertas limitaciones para trabajar con arreglos grandes, ya que requiere ser compilado utilizando una discretización del espacio para colocar esta estructura que implica trabajar con $N \gtrsim 10^7$ dipolos o sitios de red, lo cual desde el punto de vista computacional es muy demandante. Recordemos que DDSCAT utiliza aproximadamente $1.0 + 0.61(N_{FFT}/1000)MB$ de memoria. Si N_{FFT} es del orden de 10^7 , necesitaríamos un espacio de $62,000 MB$ para almacenar el ejecutable de DDSCAT, lo que excede sobradamente el espacio de memoria de un sistema de cómputo convencional.

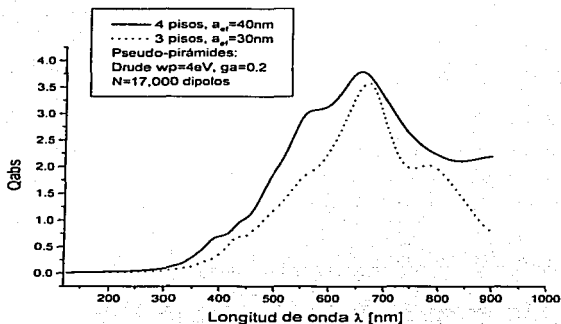


Figura 4.27: Graficamos la eficiencia de absorción Q_{abs} para dos pseudo-pirámides caracterizadas por una función de Drude. Los radios efectivos de dichas pirámides son 40nm y 30nm, respectivamente. El campo eléctrico incidente es perpendicular a la base de la pirámide.

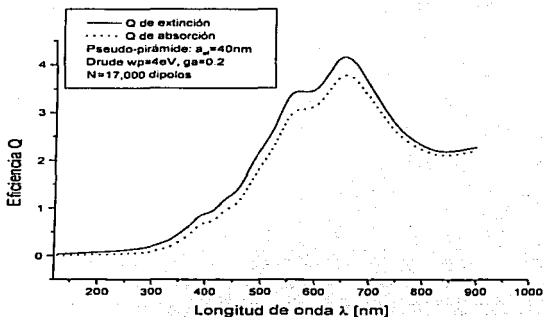


Figura 4.28: Graficamos la eficiencia de extinción y de absorción de una pseudo-pirámide de 40nm de radio efectivo. Dicha pirámide está caracterizada por una función dieléctrica de Drude, el campo incidente es perpendicular a su base.

4.8. Comparación de partículas con diferentes geometrías.

En esta sección comparamos algunos espectros ópticos de partículas con geometrías diferentes. Las partículas comparadas tienen aproximadamente el mismo tamaño, es decir, el radio equivalente es el mismo y están hechas del mismo material. Lo que buscamos es mostrar explícitamente como la geometría de cada partícula influye en la estructura de su espectro, en las posiciones y alturas de los picos característicos, sean estos de extinción, absorción o dispersión. Utilizaremos partículas o nanoestructuras de plata pues como ya hemos visto es uno de los materiales que muestra una estructura de modos de absorción más rica y definida. Primero comparamos los espectros de eficiencia de extinción Q_{ext} de un cubo y una esfera. Luego comparamos la eficiencia de extinción de un tetraedro y un esferoide prolato. En ambas comparaciones una de las partículas tiene bordes suaves, mientras que la otra presenta bordes agudos. Esto, como veremos, se refleja en la estructura del espectro de Q_{ext} .

Primero comparamos los espectros de eficiencia de extinción de un cubo y una esfera. Ambas partículas tienen el mismo volumen y un radio efectivo de $a_{ef} = 50nm$. La función dieléctrica que utilizamos para caracterizar a estas estructuras es la de Ag obtenida experimentalmente por Johnson y Christy[57], que corresponde a mediciones hechas sobre Ag-bulto y no incluye la corrección de tamaño. El número de dipolos empleados para simular tanto a la esfera, como al cubo es de $N = 65,752$. En el caso del cubo la dirección del campo eléctrico es perpendicular a una de sus caras. En la figura 4.29 comparamos los espectros de eficiencia de extinción Q_{ext} como función de la longitud de onda para el cubo y la esfera ya mencionados. En dicha figura vemos que para longitudes de onda $\lambda \leq 325nm$ ambos espectros son idénticos. La estructura ancha y el mínimo que se observan a estas longitudes de onda están asociados a transiciones intrabanda en la Ag. Luego, el espectro de la esfera muestra un modo de absorción en $\lambda = 360nm$, y una estructura de interferencia muy ancha cuyo máximo está en $\lambda = 400nm$ y que corresponde a la dispersión. En contraste, el cubo muestra cuatro modos de absorción localizados entre $\lambda = 350nm$ y $\lambda = 415nm$. El máximo de la estructura de interferencia del cubo se localiza en $\lambda = 450nm$ y es de mayor altura que la resonancia de dispersión de la esfera. Podemos decir que, en este caso, el cubo muestra una estructura de modos de superficie más rica que la de la esfera. Dicha estructura aparece a longitudes de onda mayores que la respectiva estructura de modos de superficie de la esfera. Además, la resonancia de dispersión del cubo tiene una altura mayor, y está localizada en una longitud de onda también mayor, que la de la esfera.

A continuación, en la figura 4.30, comparamos los espectros de eficiencia de extinción de un tetraedro y un esferoide prolato. Ambas partículas tienen el mismo volumen y un radio efectivo de $a_{ef} = 15nm$. La función dieléctrica que caracteriza a ambas partículas es la de

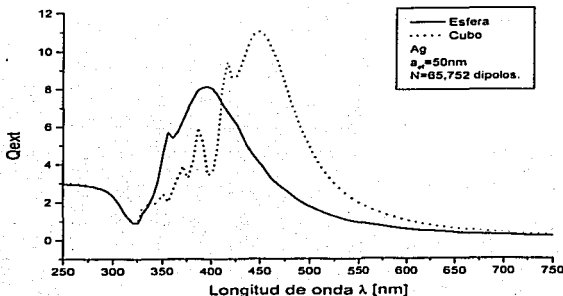


Figura 4.29: Comparamos las eficiencias de extinción Q_{ext} de un cubo y una esfera de Ag. Ambos tienen un radio efectivo de 50nm.

la plata-bulto obtenida por Jhonson y Christy[57]. El número de dipolos empleados para simular a ambas partículas es $N \approx 15,000$. El esferoide tiene una razón de semi-eje mayor a semi-eje menor de 3 : 1 y el campo incidente \mathbf{E} es paralelo a su semi-eje mayor. En el caso del tetraedro el campo incidente \mathbf{E} es paralelo a una de sus caras. Ya que las dimensiones de ambas partículas son muy pequeñas comparadas con la longitud de onda de la luz incidente el espectro de Q_{ext} se debe básicamente a la absorción. De tal forma que, en el espectro de Q_{ext} del esferoide, se observan dos modos de absorción localizados en $\lambda = 345\text{nm}$ y $\lambda = 490\text{nm}$, el último de éstos de una altura más de diez veces mayor que el primero. En contraste, la estructura del espectro de Q_{ext} del tetraedro es muy ancha y está formada de varios modos de absorción con alturas semejantes, que se localizan entre $\lambda = 325\text{nm}$ y $\lambda = 550\text{nm}$. Distinguiéndose un máximo en torno a $\lambda \approx 480\text{nm}$. En ambos espectros, para longitudes de onda $\lambda \leq 325\text{nm}$ la estructura que se observan está asociada a las transiciones intrabanda y es semejante para ambas partículas. De nuevo la partícula con más bordes: el tetraedro, muestra una estructura de modos de superficie más rica, aunque de considerable menor altura que la resonancia principal de absorción del esferoide con bordes más suaves. El modo principal de absorción de ambas partículas se localiza aproximadamente en la misma longitud de onda.

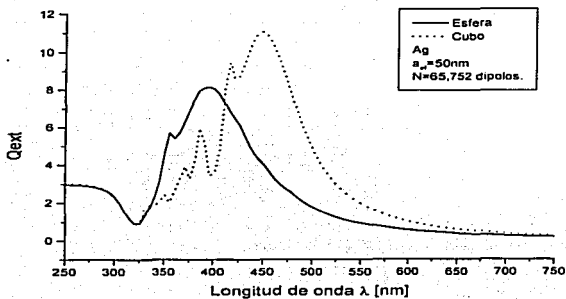


Figura 4.29: Comparamos las eficiencias de extinción Q_{ext} de un cubo y una esfera de Ag. Ambos tienen un radio efectivo de 50nm.

la plata-bulto obtenida por Johnson y Christy[57]. El número de dipolos empleados para simular a ambas partículas es $N \approx 15,000$. El esferoide tiene una razón de semi-eje mayor a semi-eje menor de 3 : 1 y el campo incidente \mathbf{E} es paralelo a su semi-eje mayor. En el caso del tetraedro el campo incidente \mathbf{E} es paralelo a una de sus caras. Ya que las dimensiones de ambas partículas son muy pequeñas comparadas con la longitud de onda de la luz incidente el espectro de Q_{ext} se debe básicamente a la absorción. De tal forma que, en el espectro de Q_{ext} del esferoide, se observan dos modos de absorción localizados en $\lambda = 345nm$ y $\lambda = 490nm$, el último de éstos de una altura más de diez veces mayor que el primero. En contraste, la estructura del espectro de Q_{ext} del tetraedro es muy ancha y está formada de varios modos de absorción con alturas semejantes, que se localizan entre $\lambda = 325nm$ y $\lambda = 550nm$. Distinguiéndose un máximo en torno a $\lambda \approx 480nm$. En ambos espectros, para longitudes de onda $\lambda \leq 325nm$ la estructura que se observan esta asociada a las transiciones intrabanda y es semejante para ambas partículas. De nuevo la partícula con más bordes: el tetraedro, muestra una estructura de modos de superficie más rica, aunque de considerable menor altura que la resonancia principal de absorción del esferoide con bordes más suaves. El modo principal de absorción de ambas partículas se localiza aproximadamente en la misma longitud de onda.

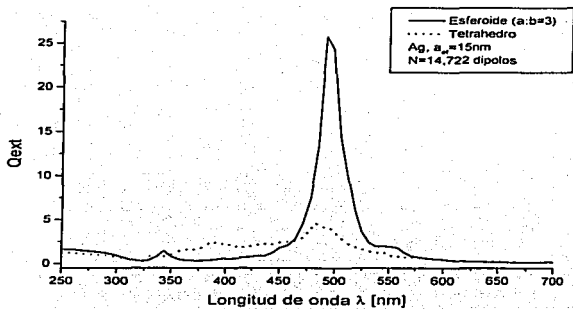


Figura 4.30: Comparamos las eficiencias de extinción Q_{ext} de un esferoide prolato y un tetraedro de Ag. Ambos tienen un radio efectivo de 15nm.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

4.9. Dicroísmo circular en cúmulos de Au.

En esta sección discutimos la aplicación de la aproximación de dipolo discreto y el código DDSCAT para el estudio del dicroísmo circular en cúmulos o "clusters" de átomos. En particular, analizamos varios cúmulos de oro (Au). En la primera parte de esta sección hacemos una breve explicación del dicroísmo circular (DC) y su espectroscopía[63]. Luego, presentamos los resultados que obtuvimos al estudiar algunos cúmulos de Au₁₈ y Au₂₈. Analizamos los resultados encontrados y discutimos la viabilidad de utilizar el código DDSCAT para cálculos de este tipo.

El dicroísmo circular (DC) es un fenómeno que se observa cuando una cierta cantidad de materia ópticamente activa absorbe luz de manera diferente dependiendo de si la luz está polarizada circularmente a la derecha o a la izquierda. Es posible obtener luz linealmente polarizada (LP) a través de la superposición de dos ondas circularmente polarizadas (CP) en sentido opuesto pero de igual amplitud y fase. De tal forma que la proyección de las amplitudes en el plano perpendicular a la dirección de propagación de cada una de estas ondas CP da como resultado una onda linealmente polarizada. Si dicha onda LP interactúa con una estructura ópticamente activa, de tal manera que exista una diferencia en la absorción respecto a sus componentes CP, es decir, si la amplitud de las componentes CP derecha y CP izquierda es diferente. Entonces, las componentes proyectadas en el plano perpendicular a la propagación de las ondas CP formaran una elipse en lugar de una línea. La aparición de esta elipticidad es llamada dicroísmo circular (DC) y es posible medirla experimentalmente utilizando un espectropolarímetro de DC. En general, si una estructura material presenta DC, las diferencias entre la absorción para una onda CP derecha e izquierda son muy pequeñas ($\lesssim 10^{-4}$), por lo que para hacer buenas mediciones de DC es necesario medir la elipticidad de la onda resultante con una precisión mayor a centésimas de grado. El dicroísmo circular es función de la longitud de onda, el análisis de un espectro de DC puede proporcionar información sobre la estructura de una muestra.

Las propiedades ópticas de distintos nanocristales metálicos, así como las de cúmulos o clusters metálicos, se deben principalmente a las características del conjunto de electrones de los orbitales de la banda de conducción. Es decir, se deben a los estados electrónicos que están delocalizados a través de la nanoestructura del metal[64]. Cuando el diámetro de un nanocristal metálico se reduce a un tamaño del orden de la longitud de Fermi del metal ($\sim 0.5nm$ para Au), la cuantización de los niveles orbitales de energía resulta muy importante y tiene profundas consecuencias en la respuesta óptica de la mencionada nanoestructura. Por ejemplo, la actividad catalítica y electrocatalítica puede mejorar enormemente en el caso de metales que ya presentan actividad catalítica, o puede surgir abruptamente como en el caso del Au, también puede dar origen a la aparición de fuertes efectos electroópticos no lineales[65]. Esto puede ser utilizado en diversas aplicaciones como la construcción de distintas pruebas

caloriméticas y sensores.

Las propiedades ópticas de un cúmulo metálico están determinadas por la simetría de la estructura de red del metal, así como por su forma. En el caso de pequeños nanoestructuras de Au, o de cúmulos de Au de entre 20 y 200 átomos existe evidencia [66] de que es posible encontrar estructuras que presentan cierta helicidad. En estudios recientes Shaaff y Whetten[66] utilizando dicroísmo circular encontraron una fuerte actividad óptica en distintos cúmulos de Au de entre 20 y 40 átomos. En esta sección utilizamos DDA para estudiar el dicroísmo circular en dos de estas familias de cúmulos de Au. Lo que hacemos es calcular la diferencia entre la eficiencia de absorción Q_{abs} cuando dicho cúmulo esta sujeto a la acción de una onda CP-derecha (Q_{abs_R}) y la Q_{abs} en el caso de que la onda sea CP-izquierda (Q_{abs_L}), dicha diferencia es función de la longitud de onda (o la energía). La primer familia está formada por tres cúmulos, cada uno de 38 átomos de Au (Au_{38}). La segunda familia esta formada por cuatro cúmulos, cada uno de 28 átomos de Au (Au_{28}). Las posiciones de los átomos de cada una de estas estructuras fue calculada por Ignacio Garzón[67] combinando algoritmos genéticos y potenciales de muchos cuerpos para realizar las optimizaciones globales de estas estructuras, además de hacer cálculos de primeros principios con la teoría funcional de la densidad para confirmar el ordenamiento de la energía en el mínimo local. En este trabajo utilizamos dichas posiciones para construir un "blanco" o dispersor para DDSCAT. Dicho dispersor se construye de la siguiente forma: colocamos una esfera en la posición de cada átomo y le asignamos un dipolo a cada esfera. Luego, calculamos la eficiencia de absorción cuando el cúmulo está sujeto a la acción de una onda con polarización circular derecha, y luego cuando la onda tiene polarización circular izquierda. Después, hacemos la diferencia de estas cantidades ($Q_{abs_R} - Q_{abs_L}$), dicha diferencia es muy pequeña, del orden de 10^{-6} , por lo que fueron necesarios algunos cambios en el código DDSCAT para obtener esta precisión. La principal desventaja de DDSCAT consiste en que primero es necesario generar una "caja" cuadrada de dimensiones fijas, dicha "caja" contiene una red. Sobre estos sitios de red se colocan las esferas, cuidando de que el centro de cada esfera, es decir, la posición del dipolo, coincida con el sitio de red y la posición asignada. Esta situación implica escoger cuidadosamente una "caja" adecuada y dificulta realizar correctamente promedios sobre distintas orientaciones de un cúmulo, ya que para cada orientación diferente es necesario recomodar las esferas en dicha "caja". Puesto que la "caja" que contiene a la red está fija en el sistema de referencia LF ya referido y que utiliza DDSCAT, no siempre se puede garantizar que al cambiar (rotar) la posición del arreglo de esferas, los centros de éstas coincidan con los sitios de la red. De tal forma que las posiciones de los dipolos no siempre coincidirán con las posiciones correctas de los átomos. Para solucionar este problema trabajamos en una versión muy sencilla de DDA, la cual todavía presenta algunos problemas de convergencia, aunque creemos que puede resultar muy útil para el estudio de este tipo de cúmulos. Resolver

el problema de calcular correctamente el DC sobre cúmulos con diferentes orientaciones es importante ya que las mediciones experimentales de DC se realizan sobre muestras en las cuales los cúmulos se encuentran suspendidos y no tienen una orientación determinada.

En la figura 4.31 calculamos la diferencia $Q_{absR} - Q_{absL}$ como función de la energía en eV para tres cúmulos o clusters de 38 átomos de Au cada uno. El radio efectivo de cada cúmulo es de $a_{ef} = 1nm$ y la distancia de separación entre átomos cercanos o dipolos es de $d = 0,141nm$. La función dieléctrica que utilizamos para el cálculo de la polarizabilidad α , es la del Au obtenida experimentalmente por Jhonson y Cristy[57] con una corrección de tamaño utilizando los siguientes parámetros: $\hbar\omega_p = 8,55eV$, para el caso de cúmulos de Au₃₈ la velocidad de Fermi es $v_F = 1.13 \times 10^6 m/s$, para el caso de Au₂₈ utilizamos $v_F = 1,19 \times 10^6 m/s$. Los cúmulos de Au₃₈ con etiquetas *gc* y *ct* no muestran señal de dicroísmo circular, la diferencia $Q_{absR} - Q_{absL} = 0$ en el rango de energías que estudiamos. El cúmulo con la etiqueta *at* presenta una señal de dicroísmo circular, la cantidad $Q_{absR} - Q_{absL} \neq 0$ y muestra una cierta estructura característica en el rango de energías referido. Es decir, las estructuras de los cúmulos de Au₃₈ con etiquetas *gc* y *ct* no tienen helicidad, mientras la estructura con etiqueta *at* si tiene helicidad, esto además se confirma al analizar directamente las posiciones de los átomos de cada cúmulo. En la figura 4.32 observamos que las cuatro estructuras de la familia de cúmulos de 28 átomos de Au, etiquetadas como *tt*, *gt*, *ga* y *at* presentan una señal de dicroísmo circular, en todas la cantidad $Q_{absR} - Q_{absL} \neq 0$ y cada cúmulo muestra una estructura característica en el rango de energías estudiado. Estas cuatro estructuras tienen cierta helicidad, de nuevo, esto se confirma al analizar las posiciones de los átomos de cada cúmulo. Es importante notar que dicha helicidad se observa en ciertas direcciones específicas u orientaciones de cada cúmulo. La helicidad es una propiedad geométrica que presenta un cierto sistema, de tal manera que es posible calcularla utilizando la estructura geométrica de cada cúmulo de Au. Como hemos mostrado la aproximación de dipolo discreto puede ser de gran utilidad para calcular el dicroísmo circular que presentan ciertas nanoestructuras, tales como los cúmulos mencionados de Au₃₈ y Au₂₈. Esta información puede resultar relevante para estudiar el crecimiento y la preparación de muestras de diferentes nanoclusters metálicos quirales.

Para concluir esta sección discutimos brevemente la posibilidad de utilizar la aproximación de dipolo discreto para el estudio de nanoengrañas y nanomotores como los propuestos en 1997 por el Dr. Don W. Noid del ORNL[68]. Distintos grupos experimentales en varias partes del mundo trabajan en la construcción de este tipo de motores alimentados por un laser[69]. Este tipo de nanoestructuras tiene formas muy variadas y están formadas por algunos cientos de átomos que pueden ser de diferentes tipos. En el contexto de la aproximación de dipolo discreto es posible simular sus formas y calcular sus espectros de absorción. Esto abriría la posibilidad de utilizar algún tipo de espectroscopía óptica para monitorear la

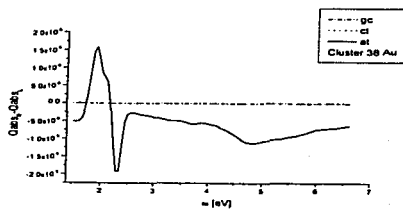


Figura 4.31: Graficamos la diferencia $Q_{absR} - Q_{absL}$ como función de la energía en eV para tres cúmulos de 38 átomos de Au cada uno.

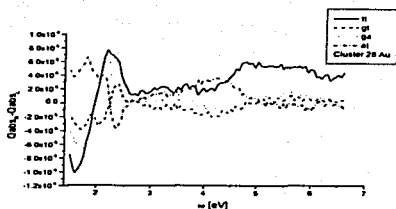


Figura 4.32: Graficamos la diferencia $Q_{absR} - Q_{absL}$ como función de la energía en eV para cuatro cúmulos de 28 átomos de Au cada uno.

fabricación de dichos nanomotores y tal vez su funcionamiento.

4.10. Un sistema dispersor formado por dos esferas.

Un problema de gran interés en la actualidad es el del cálculo de propiedades ópticas de nanoestructuras con geometrías arbitrarias, soportadas por un sustrato [70]. El estudio de sistemas de nanopartículas soportadas ha concentrado el esfuerzo de distintos grupos de investigación debido a las muy interesantes propiedades físicas de estos sistemas, así como por sus posibles aplicaciones tecnológicas [49]. En particular, el conocimiento detallado de las propiedades ópticas de una partícula sobre un sustrato puede ser utilizado como una herramienta para interpretar los espectros ópticos y caracterizar así sistemas de nanopartículas soportadas [71]. La fabricación de sistemas nanoestructurados y los procesos de crecimiento de películas delgadas requieren de una caracterización precisa de la forma y el tamaño de dichas partículas. De tal manera que los distintos tipos de espectroscopías ópticas representan una herramienta de gran utilidad para estudiar estos sistemas debido a su carácter no destructivo y a la capacidad de realizar mediciones *in situ*. Las propiedades ópticas de una nanoestructura sobre un sustrato están determinadas por su respuesta al campo local. En los primeros intentos por describir las propiedades ópticas de estos sistemas la interacción de la partícula con el sustrato era despreciada [72]. Luego, la presencia del sustrato fue incluida considerando únicamente la interacción dipolar de la partícula con su imagen [73]. Sin embargo, el cálculo de la interacción de una partícula de tamaño finito con su imagen requiere la inclusión de interacciones multipolares. Distintos autores han incluido estas interacciones pero la complejidad numérica de este problema restringe notablemente el número de interacciones multipolares necesaria para describir el sistema, lo cual a su vez restringe este tipo de estudios a unos cuantos sistemas específicos [74]. Por otro lado, en el contexto de la aproximación de dipolo discreto o DDA, se han realizado algunos esfuerzos para poder calcular distintas propiedades ópticas tales como eficiencias de absorción, extinción y dispersión de nanoestructuras soportadas. Sin embargo los resultados disponibles en la literatura se limitan a analizar algunos pocos casos de nanoestructuras soportadas con geometrías muy simples, tales como un esferoide metálico sobre una mica [75]. Aunque en la aproximación de dipolo discreto es conceptualmente simple incluir la interacción de una partícula arbitraria sobre un sustrato, también aparecen una serie de dificultades de las cuales hablaremos con más detalle y que complican substancialmente la inclusión del sustrato. El simple hecho de trabajar sobre un código tan complejo y extenso como lo es DDSCAT es un factor que debe tomarse en cuenta puesto que aunque el formalismo para incluir el sustrato es relativamente simple, su implementación en términos del código no lo es.

En esta sección planteamos detalladamente el problema de la inclusión del sustrato uti-

lizando el método de imágenes y como primer paso estudiamos un problema muy sencillo pero que ilustra algunas de las dificultades y limitaciones que encontramos al trabajar con DDSCAT, sobre el problema de interacción entre partículas. El sistema sobre el cual trabajamos está formado por dos esferas del mismo radio, con funciones dieléctricas distintas y separadas un cierta distancia z , las cuales están bajo la acción de un campo eléctrico incidente paralelo al eje que une a dichas esferas. La función dieléctrica de una de las esferas depende de la función dieléctrica de la otra. Este problema, aunque simple, fue de mucha ayuda para esclarecer el problema más complejo de una partícula soportada, además de que los resultados obtenidos muestran de manera clara la magnitud de la interacción entre partículas como función de la distancia que las separa.

4.10.1. La inclusión del sustrato.

Como ya mencionamos, los espectros ópticos de partículas metálicas depositadas sobre un sustrato se caracterizan por la presencia de un conjunto de resonancias. La localización y la forma de estas resonancias depende de las propiedades tanto morfológicas como físicas del sistema. Por ejemplo, dichas resonancias dependen de las propiedades físicas del sustrato ya que la partícula interactúa con las cargas inducidas en él, dependen también de la distancia entre la partícula y el sustrato. La interacción entre las distintas partículas soportadas también resulta importante, especialmente en el caso de una gran concentración de partículas.

A continuación planteamos el problema de la inclusión del sustrato utilizando el método de imágenes. Primero recordemos que la aproximación de dipolo discreto consiste en colocar al conjunto de N dipolos individuales en los sitios de una red cúbica, cada dipolo se encuentra en la posición \mathbf{r}_i y tiene una polarizabilidad $\hat{\chi}_i^{\pm}$. De tal forma que la polarización inducida en cada dipolo es resultado de la interacción con el campo eléctrico local, es decir:

$$\mathbf{P}_i = \hat{\chi}_i^{\pm} \cdot \mathbf{E}_{loc}(\mathbf{r}_i),$$

en donde \mathbf{E}_{loc} , para el caso de partículas aisladas tiene dos contribuciones, una debida a la radiación del campo incidente y otra debida al campo de radiación del resto de los $N - 1$ dipolos. Si escribimos el campo local como $\mathbf{E}_{loc}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{E}_{inc,i} + \mathbf{E}_{dip,i}$, tenemos entonces que :

$$\mathbf{E}_{loc,i} = \mathbf{E}_{inc,i} + \mathbf{E}_{dip,i}.$$

En donde $\mathbf{E}_{inc,i}$ es el campo incidente en la posición i debido a una onda plana y $\mathbf{E}_{dip,i}$ es el campo de radiación del resto de dipolos dado por:

$$\mathbf{E}_{dip,i} = - \sum_{j \neq i} \mathbf{A}_{ij} \cdot \mathbf{P}_j,$$

en donde $\mathbf{A}_{ij} \cdot \mathbf{P}_j$ es la contribución al campo eléctrico en la posición i debido al dipolo en la posición j . Este término está dado por la siguiente expresión:

$$\mathbf{A}_{ij} \cdot \mathbf{P}_j = \frac{e^{ikr_{ij}}}{r_{ij}^3} \{ k^2 \mathbf{r}_{ij} \times (\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{P}_j) + \frac{1 - ikr_{ij}}{r_{ij}^2} [r_{ij}^2 \mathbf{P}_j - 3r_{ij}(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{P}_j)] \}, \quad (4.2)$$

Para $j \neq i$, y en donde $k = \omega/c$ con c la velocidad de la luz en vacío, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ y $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$.

Ahora, si el sistema consiste de varias partículas metálicas en la superficie de un sustrato plano, entonces el campo local \mathbf{E}_{loc} tendrá una serie de contribuciones adicionales: El campo $\mathbf{E}_{ref,i}$, el cual proviene de la reflexión por la superficie del sustrato del campo incidente. También, el campo $\mathbf{E}_{otras,i}$ que se origina en el conjunto de dipolos que forman a las otras partículas y que es el término de interacción entre partículas, además del campo $\mathbf{E}_{nubs,i}$, el cual se origina por la interacción del conjunto de partículas con el sustrato. De tal manera que en el caso más general de un conjunto de partículas soportadas el campo local se puede escribir como:

$$\mathbf{E}_{loc,i} = \mathbf{E}_{inc,i} + \mathbf{E}_{dip,i} + \mathbf{E}_{ref,i} + \mathbf{E}_{otras,i} + \mathbf{E}_{nubs,i}. \quad (4.3)$$

En donde

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{ref,i} &= F_{\parallel,\perp} \mathbf{E}_0 \exp(\mathbf{K}' \cdot \mathbf{r}_i), \\ \mathbf{E}_{otras,i} &= - \sum_{j \neq i}^{\infty} \mathbf{A}_{ij} \cdot \mathbf{P}_j, \\ \mathbf{E}_{nubs,i} &= - \sum_{j \neq i}^{\infty} \mathbf{A}_{ij} \cdot \mathbf{P}_j. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Es decir $\mathbf{E}_{ref,i}$ incluye el coeficiente de Fresnel $F_{\parallel,\perp}$ ya sea para una polarización incidente paralela o perpendicular a la superficie del sustrato, el vector de onda del campo reflejado se denota por \mathbf{K}' y \mathbf{E}_0 es el vector de amplitud de la onda incidente. En el caso de $\mathbf{E}_{otras,i}$ la suma es sobre los dipolos que forman a todas las demás partículas, exceptuando los dipolos que forman a la partícula i , este término incluye la contribución al campo local de todas las demás partículas. Para calcular el término que corresponde al efecto del sustrato $\mathbf{E}_{nubs,i}$ es necesario recurrir a una aproximación inspirada en el modelo clásico de cargas imágenes[43]. El término de la forma $\mathbf{A}_{ij} \cdot \mathbf{P}_j$ que aparece en $\mathbf{E}_{otras,i}$ y $\mathbf{E}_{nubs,i}$ tiene una estructura semejante a la de la ecuación 4.2. El conjunto de ecuaciones que acabamos de presentar son adecuadas en general para describir a un conjunto de partículas metálicas en vacío y sobre un sustrato. Aunque es posible generalizarlas para tomar en cuenta partículas inmersas en un dieléctrico no lo haremos en este trabajo. Una simplificación que reduce considerablemente las dificultades

técnicas para calcular el campo local es la de considerar un régimen diluido, de tal manera que el término $\mathbf{E}_{otras,i}$ se desprecia y el término $\mathbf{E}_{subs,i}$ considera únicamente la interacción de una partícula con el sustrato.

Como una aproximación para calcular $\mathbf{E}_{subs,i}$ es posible utilizar el modelo clásico de cargas imágenes. La idea básica consiste en modelar al sustrato, sobre el cual se encuentra una cierta partícula con forma y tamaño determinados, como una partícula imagen. En este modelo el campo debido a la polarización inducida en el sustrato se origina por un conjunto de momentos dipolares imágenes. Es decir, el momento dipolar \mathbf{P}_j de la partícula sobre el sustrato y que se localiza en la posición $\mathbf{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$, da origen a un momento dipolar imagen \mathbf{P}_j^o en el sustrato, el cual se localiza en la posición $\mathbf{r}_j^o = (x_j, y_j, -z_j)$. De tal forma que es posible escribir a las componentes paralela y perpendicular del momento dipolar imagen en términos del momento dipolar de la partícula y de la función dieléctrica del sustrato ϵ_{subs} , de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{\parallel j}^o &= -\frac{\epsilon_{subs} - 1}{\epsilon_{subs} + 1} \mathbf{P}_{\parallel j}, \\ \mathbf{P}_{\perp j}^o &= \frac{\epsilon_{subs} - 1}{\epsilon_{subs} + 1} \mathbf{P}_{\perp j}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

El conjunto de ecuaciones 4.5 describe correctamente el comportamiento del momento dipolar imagen en términos de momento dipolar de la partícula, suponiendo que esta se encuentra inmersa en vacío. Es posible generalizar dicho par de ecuaciones para el caso en el cual la partícula se encuentra inmersa en un medio con función dieléctrica ϵ_{med} , de tal forma que, si definimos un parámetro de contraste f_c como:

$$f_c = -\frac{\epsilon_{subs} - \epsilon_{med}}{\epsilon_{subs} + \epsilon_{med}},$$

las ecuaciones 4.5 pueden escribirse de la siguiente forma:

$$\mathbf{P}_{\parallel j}^o = f_c \mathbf{P}_{\parallel j} \text{ y } \mathbf{P}_{\perp j}^o = -f_c \mathbf{P}_{\perp j}.$$

Resta observar que, para el caso de un momento dipolar perpendicular a la superficie del sustrato el momento imagen en el sustrato tiene la misma orientación que el momento dipolar que lo genera. Mientras que si el momento dipolar es paralelo a la superficie del sustrato el momento imagen tiene una orientación contraria a este.

4.10.2. Interacción entre partículas: Dos esferas.

Como ya mencionamos, es posible preparar arreglos periódicos de partículas idénticas colocadas sobre sustratos tanto dieléctricos como metálicos. El campo local sobre una determinada partícula es la suma del campo aplicado y el campo que se origina en las distribuciones

de carga inducidas en el resto de partículas en la presencia del sustrato. Sin embargo, en sistemas diluidos la interacción dominante es la de la partícula con el sustrato y es posible despreciar la interacción entre partículas. Aunque en general la distancia entre partículas en un arreglo es variable, en muchos casos éstas se encuentran tan cercanas entre sí que resulta imposible despreciar las interacciones entre ellas. De tal manera que, resulta muy útil estudiar a que distancia entre partículas su interacción deja de ser despreciable y poder así acotar con mayor precisión lo que entendemos, a esta escala, por un régimen diluido.

El sistema físico que estudiaremos en esta sección esta formado por dos esferas del mismo radio, con funciones dieléctricas distintas y separadas una cierta distancia z , las cuales están bajo la acción de un campo eléctrico incidente perpendicular al eje que une a dichas esferas. La función dieléctrica de una de las esferas depende de la función dieléctrica de la otra. Esta dependencia entre las funciones dieléctricas es de la forma: $\epsilon_{rsf2} = C\epsilon_{rsf1}$, en donde a C le llamaremos el contraste entre ambas funciones dieléctricas.

Este problema, aunque conceptualmente simple, permitió estudiar la distancia z de separación entre esferas y determinar a partir de que distancias la interacción entre esferas se refleja en el espectro óptico del sistema, así como la manera en que la estructura de dicho espectro se modifica como función de esta distancia. Además, resultó muy útil para esclarecer la diferencia entre la interacción de dos esferas y la interacción entre una esfera con su esfera imagen.

En la figura 4.33 calculamos el espectro de eficiencia de extinción Q_{ext} como función de la longitud de onda para un sistema formado por dos esferas de radio $a_{ef} = 5\text{nm}$ cada una, la distancia de separación entre ellas es de $z = 5a_{ef}$. El campo incidente es perpendicular al eje que une los centros de las esferas. La función dieléctrica ϵ_{rsf1} de la que llamaremos esfera 1, es una función de Drude con una frecuencia de plasma $\hbar\omega_p = 4eV$ y un amortiguamiento $\gamma = 0.02\omega_p$. La función dieléctrica de la otra esfera ϵ_{rsf2} tiene un contraste $C = -0.773$ con respecto a ϵ_{rsf1} , es decir $\epsilon_{rsf2} = -0.773\epsilon_{rsf1}$. Esto se refleja en un cambio no sólo en la magnitud sino también en la dirección de los momentos dipolares inducidos en la esfera 2 respecto a los inducidos en la esfera 1. En dicha figura mostramos dos espectros de Q_{ext} calculados colocando primero un dipolo en cada esfera (—) y luego 45.881 dipolos en cada una (- - -), con esta última cantidad de dipolos tenemos ya una muy buena convergencia de la solución numérica de DDSCAT. Cabe mencionar que una aportación a DDSCAT fué la de modificar el código para que en el caso de tener blancos con muchas esferas, la función dieléctrica de cada una pudiera ser diferente de las demás. En ambos espectros de Q_{ext} se observa un modo de absorción asociado a la excitación de un plasmón de superficie del sistema. Este es el modo de polarización uniforme en cada esfera y en ambos espectros se localiza en la misma longitud de onda $\lambda \approx 540\text{nm}$. Los espectros se diferencian entre sí básicamente en la altura de dicha resonancia de absorción. Ahora, en el caso de colocar un

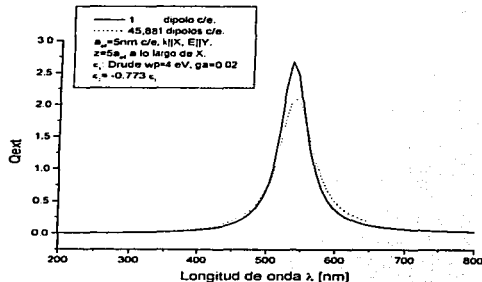


Figura 4.33: Calculamos Q_{ext} como función de la longitud de onda para un sistema formado por dos esferas de 5nm de radio cada una, la distancia de separación entre ellas es de 25nm .

dipolo en cada esfera es posible interpretar al sistema como un sistema esfera (dipolo)- esfera imagen (dipolo imagen). Sin embargo, esta interpretación ya no es posible cuando el número de dipolos que simulan a cada esfera es mayor. Esto se debe a que DDSCAT acopla entre sí los dipolos de cada esfera y para que la esfera imagen pueda ser considerada como tal, los dipolos que la conforman deben de estar acoplados únicamente con los dipolos de los cuales son imagen y no entre sí, además de que el campo incidente no debe de actuar sobre ellos. A pesar de tener bien caracterizado este problema, durante el tiempo que duro este trabajo, no fué posible desacoplar entre sí los mencionados dipolos, la extensión y complejidad del código de DDSCAT fueron el principal obstáculo. Sin embargo, realizamos una serie de importantes avances que nos acercan a la solución de este problema.

En la figura 4.34 mostramos la eficiencia de absorción Q_{abs} para un sistema formado por dos esferas de radio $a_{r,f} = 5\text{nm}$ cada una, el campo incidente es perpendicular al eje que une los centros de las esferas. La función dieléctrica $\epsilon_{r,f,1}$ es una función de Drude con $\hbar\omega_p = 4\text{eV}$ y $\gamma = 0,02\omega_p$, además $\epsilon_{r,f,2} = -0,773\epsilon_{r,f,1}$. El número de dipolos en cada esfera es de $46,000$. La distancia de separación entre esferas es de $z = 5a_{r,f}$, $z = 2a_{r,f}$ y $z = 1a_{r,f}$ en cada caso. En dicha figura observamos que los espectros que corresponden a una distancia de separación entre esferas de $z = 5a_{r,f}$ y $z = 2a_{r,f}$ son casi idénticos. Mientras que el espectro asociado a un $z = 1a_{r,f}$, aunque presenta una estructura semejante a la de los dos casos anteriores, se encuentra desplazada a una longitud de onda mayor ($\lambda \approx 570\text{nm}$) y tiene una menor altura.

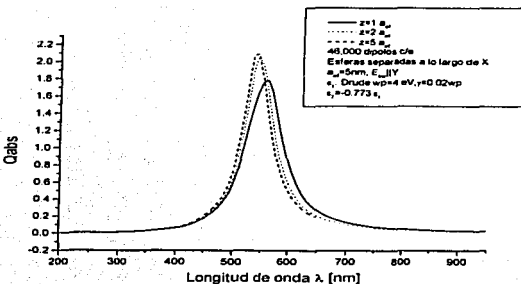


Figura 4.34: Calculamos Q_{abs} para un sistema formado por dos esferas de 5nm de radio, variamos la distancia de separación entre dichas esferas.

Es decir, la interacción entre las dos esferas es muy débil aún cuando se encuentran a una distancia de $z = 2a_{ef}$, de tal manera que dicha interacción no se refleja en el espectro de absorción. Esta interacción adquiere mayor intensidad cuando las esferas se encuentran a una distancia de $z = 1a_{ef}$, sin embargo el espectro de Q_{abs} sigue conservando la estructura de un solo modo, aunque más ancho y con una altura menor.

En la figura 4.35 mostramos dos espectros de eficiencia de absorción Q_{abs} para el sistema ya mencionado, pero con la distancia de separación entre las esferas de $z = 0.5a_{ef}$ y $z = 0.1a_{ef}$. Lo que se observa en ambos casos es que comienza a aparecer en el espectro de Q_{abs} una estructura diferente a la de un sólo modo. Ahora, cuando $z = 0.5a_{ef}$, la interacción entre esferas tiene el efecto de comenzar a desdoblarse el espectro, de tal forma que se observa una resonancia de absorción en torno a una longitud de onda $\lambda \approx 540nm$ y una resonancia de mayor intensidad localizada al rededor de $\lambda \approx 580nm$. Para el caso en el cual las esferas se acercan a una distancia de $z = 0.1a_{ef}$, el espectro de Q_{abs} muestra claramente dos resonancias de absorción, una localizada en $\lambda \approx 540nm$ y que corresponde en la posición al ya mencionado modo de polarización uniforme. La otra resonancia de absorción, de menor altura, se desplaza a una longitud de onda mayor localizándose en $\lambda \approx 730nm$. La interacción entre esferas comienza a ser distingible en el espectro de absorción cuando las esferas están muy cercanas entre sí, esto es a distancias z menores a $1a_{ef}$. Si pensamos de nuevo en el problema de muchas partículas soportadas, el término que toma en cuenta la interacción de una partícula

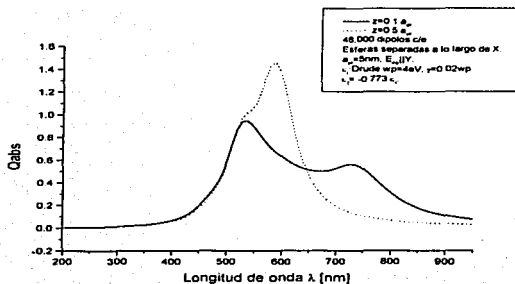


Figura 4.35: Calculamos Q_{abs} para un sistema de dos esferas de 5nm de radio cada una y que se encuentran muy cercanas entre sí.

con el resto y al cual llamamos $E_{otras,i}$ en el conjunto de ecuaciones 4.4, puede despreciarse a menos que el sistema sea muy denso y las distancias entre partículas sean menores o del orden del tamaño de estas.

También resulta interesante estudiar como se refleja un cambio de contraste entre las funciones dieléctricas de las esferas en el espectro de absorción del sistema. Esto es, nos interesa saber que tan sensible es la interacción entre esferas a un cambio de contraste C . En la figura 4.36 calculamos la eficiencia de absorción Q_{abs} como función de la longitud de onda para un sistema formado por dos esferas de radio $a_{r,f} = 5nm$ cada una, separadas una distancia z , y sujetas a la acción de un campo incidente perpendicular al eje que une los centros de las esferas. El número de dipolos en cada esfera es de 50.000. La función dieléctrica $\epsilon_{r,f1}$ de la esfera 1, es la del potasio modelada a través de una función de Drude con una frecuencia de plasma $\hbar\omega_p = 3.8eV$ y un amortiguamiento $\gamma = 0.105\omega_p$. La función dieléctrica de la esfera 2 esta dada por $\epsilon_{r,f2} = C\epsilon_{r,f1}$. Para el caso de un contraste entre funciones dieléctricas de $C = -0.773$ calculamos la Q_{abs} para dos distancias de separación entre esferas: $z = 0.5a_{r,f}$ y $z = 0.01a_{r,f}$. Para el caso de un contraste entre funciones dieléctricas de $C = -0.516$ la separación entre esferas es de $z = 0.01a_{r,f}$. Lo que se observa en la figura 4.36 es que para un contraste de $C = -0.773$ y una distancia de separación entre esferas $z = 0.5a_{r,f}$, el espectro de absorción presenta un sólo modo localizado en la longitud de onda $\lambda \approx 385nm$. A pesar de que las esfera se encuentran muy cercanas entre sí, lo que se observa es una sola resonancia

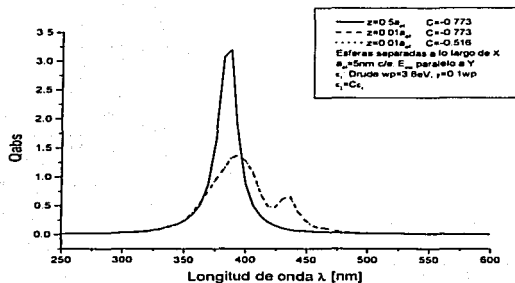


Figura 4.36: Calculamos Q_{abs} para un sistema de dos esferas de 50nm de radio separadas una cierta distancia z y cambiamos el contraste entre sus funciones dieléctricas.

de absorción asociada al modo de polarización uniforme de ambas esferas. Sin embargo, si reducimos la distancia entre esferas a $z=0.01a_{ef}$, el espectro de Q_{abs} se desdobra en una estructura con dos modos de menor altura, localizados en las longitudes de onda $\lambda \approx 395\text{nm}$ y $\lambda \approx 435\text{nm}$. Esta estructura con dos resonancias de absorción es la misma aún cuando cambiamos el contraste entre las funciones dieléctricas haciendo $C = -0.516$ y manteniendo una distancia entre esferas de $z=0.01a_{ef}$. La sensibilidad de los espectros de Q_{abs} a cambios en el contraste entre funciones dieléctricas es muy pobre, los cambios en dicho contraste parecen no afectar la interacción entre esferas aun cuando éstas se encuentran muy cercanas entre sí.

A lo largo de esta sección determinamos la distancia de separación entre dos esferas a partir de la cual la interacción entre ellas se ve reflejada en el espectro de absorción, también estudiamos la manera en que la estructura de dichos espectros se modifica como función de la distancia z de separación entre esferas. Además analizamos la sensibilidad de los espectros de absorción a cambios en el contraste entre funciones dieléctricas, encontrando que son muy poco sensibles a dichos cambios. Los resultados presentados en esta sección muestran de manera clara la magnitud de la interacción entre partículas como función de la distancia que las separa, así como en función del contraste entre las funciones dieléctricas utilizadas para caracterizar a cada partícula. Este trabajo constituye un primer paso para estudiar sistemas más complejos como lo son sistemas de partículas soportadas sobre sustratos. En este sentido

los trabajos de C. Román[76][77] sobre esteroides soportados en sustratos fueron muy útiles como referencia a lo largo de esta parte del trabajo.

En el siguiente capítulo presentamos el resumen y las conclusiones.

Capítulo 5

Resumen y Conclusiones.

En este trabajo empleamos la aproximación de dipolo discreto o DDA para estudiar propiedades ópticas de nanopartículas aisladas y que presentan distintas formas y tamaños. Utilizando el código DDSCAT calculamos eficiencias de extinción, absorción y dispersión para un conjunto de partículas de diferentes formas entre las que se incluyen: la esfera, el elipsoide, el cubo, el paralelepípedo, el cilindro, el tetraedro y la pirámide. El rango de tamaños de estas partículas varía entre algunos nanómetros y algunos cientos de nanómetros. Analizamos como la estructura de los espectros ópticos de estas partículas depende de su tamaño y geometría, así como con las propiedades del material del cual están hechas.

Utilizando la aproximación de dipolo discreto y el código DDSCAT encontramos que las partículas simuladas y caracterizadas por distintos materiales tienen asociados espectros ópticos con estructuras que reflejan el comportamiento de dicho material. Esto es, en los espectros ópticos se observan las características materiales de las partículas. Además, probamos que es posible calcular adecuadamente espectros ópticos de partículas con una amplia gama de formas. En dichos espectros es posible distinguir no solo la forma, si no también la orientación de una nanoestructura respecto al campo incidente. Esto hace de DDA una herramienta de gran utilidad para caracterizar partículas pequeñas o nanoestructuras. Una de las aplicaciones prometedoras de DDA es en el estudio de cúmulos atómicos ya que permite calcular el dicroísmo circular de un determinado cúmulo. En este trabajo calculamos el dicroísmo circular (DC) de distintos cúmulos de oro. Debido a la flexibilidad de DDA para modelar nanoestructuras de forma arbitraria puede emplearse como herramienta para calcular propiedades ópticas de nanoengranes y en general nanomotores.

La aproximación de dipolo discreto tiene como ventaja ser conceptualmente simple y permitir calcular además de la absorción, la dispersión de luz por partículas con dimensiones mayores o comparables con la longitud de onda de la luz incidente. Esta es una ventaja respecto al formalismo de la representación espectral (RE) o a la aproximación cuasi-estática (ACE). En este trabajo probamos que para algunas partículas metálicas (Ag y Au), de di-

mensiones tan pequeñas como 50nm de radio, la dispersión es una componente fundamental en los espectros de extinción de dichas partículas. En general, los cálculos que realizamos son presentados en términos de las eficiencias de extinción, de absorción y de dispersión, de tal manera que en un futuro será posible la comparación directa con experimentos. También, DDA permite plantear de forma simple el problema de inclusión de un sustrato y la interacción entre partículas, con la desventaja de que la complejidad y extensión del código DDSCAT dificultan la solución de dicho problema. Sin embargo, en este trabajo se planteó detalladamente el problema de la inclusión del sustrato utilizando el método de imágenes y se estudió el problema de interacción entre partículas (esferas) como función de la distancia que las separa, así como en función del contraste entre sus funciones dieléctricas. Encontrando que la interacción entre partículas puede despreciarse a menos que en el sistema las distancias de separación entre partículas sean menores o del orden de los tamaños de estas. La sensibilidad de los espectros ópticos, obtenidos con DDSCAT, a los cambios en el contraste entre funciones dieléctricas no es determinante, los cambios que realizamos en dicho contraste afectan muy poco la interacción entre partículas.

Los espectros ópticos obtenidos con la aproximación de dipolo discreto y el código DDSCAT tienen una fuerte dependencia del número de dipolos N que se emplean para simular una partícula. Para el caso de materiales caracterizados por índices de refracción cuya norma sea del orden de la unidad, la convergencia de la solución numérica de los espectros ópticos que se obtienen con DDSCAT se alcanza con un número de dipolos del orden de 10^3 . Sin embargo, para el caso de metales y semiconductores, o en general para el caso en el cual la norma del índice de refracción es muy grande respecto a la unidad, la convergencia de dicha solución demanda un mayor número de dipolos para simular a la partícula. De tal forma, que en estos casos, es necesario un número de dipolos de entre 10^4 y 10^5 dipolos. También elaboramos un criterio que impone condiciones sobre el número de dipolos necesarios para simular una partícula en términos de la relación: número de dipolos en la superficie a número de dipolos en el interior de la partícula. Este resultó de mucha utilidad para estimar la cantidad de dipolos necesarios para simular una partícula tomando en cuenta los efectos de granularidad en su superficie. Si las partículas tienen espectros ópticos con una estructura muy rica y detallada, el número de puntos que es necesario calcular para que determinado espectro contenga una estructura de modos con suficiente resolución, debe de ser optimizado para las regiones del mencionado espectro en donde se percibe más estructura. Finalmente, aunque paralelizar el código DDSCAT no fue posible en el transcurso del tiempo que duró este trabajo, avanzamos elaborando una caracterización precisa del problema de paralelizar dicho código utilizando el modelo de intercambio de mensajes y la biblioteca MPI (Message Passing Interface) por sus siglas en inglés. Lo que resultó muy útil, fue distribuir el cálculo de un espectro entre los nodos de un cluster de computadoras Alpha

y/o entre los distintos procesadores disponibles de dicho cluster. Este procedimiento aunque no está optimizado, reduce sensiblemente el cálculo con DDSCAT de un espectro óptico de determinada partícula.

En la primera parte de este trabajo se hizo un estudio detallado sobre una esfera aislada, lo que nos permitió comparar los resultados obtenidos en la aproximación de dipolo discreto con los que se obtienen en el contexto de otros formalismos y poder así validar los resultados de DDA. Específicamente comparamos los resultados obtenidos con DDSCAT contra los encontrados utilizando Matriz-T y teoría de Mie. Estudiamos en detalle esferas de Ag y Si, en ambos casos el índice de refracción depende de la longitud de onda y su norma es mucho mayor que la unidad, al menos en un cierto rango de longitudes de onda. Los efectos debidos a las características geométricas de la partícula son muy pronunciados tanto en caso de la plata como en el del silicio. En general las partículas metálicas pueden tener una estructura más rica de modos normales que las partículas iónicas ya que pueden presentar una fuerte absorción en un intervalo muy grande de frecuencias. Los radios de estas esferas estaban comprendidos entre los 50nm y los 200nm, encontramos que al ir aumentando el radio, comienzan a aparecer diferencias entre los espectros calculados con DDSCAT y los calculados con Mie. Esto se debe a que en el caso de DDSCAT el número de dipolos utilizados para simular a las esferas, aunque grande, permanece fijo. Al aumentar los radios de las esferas la distancia de separación entre dipolos d también aumenta y la discretización se hace menos refinada. Para el caso de esferas de Ag aparecen problemas de convergencia en la solución de DDSCAT. Encontramos que la convergencia de la solución numérica que encuentra DDSCAT depende esencialmente del número de dipolos utilizados para aproximar al dispersor, y en mucha menor medida de la elección del parámetro de error h , ya que no se encontraron diferencias entre los espectros calculados con $h = 10^{-3}$, $h = 10^{-4}$ y $h = 10^{-5}$. La falta de convergencia en los espectros calculados con DDSCAT es frecuente en partículas metálicas y se debe a que la función dieléctrica que las caracteriza es muy grande para longitudes de onda grandes (región en la cual no hay una buena convergencia). En el caso esferas de Si, encontramos que las resonancias de absorción debidas a la excitación de modos de superficie están acompañadas de resonancias de dispersión, cuyos modos son más suaves y anchos, localizadas aproximadamente en las mismas longitudes de onda. En el estudio del cubo aislado primero tratamos el caso en el cual las dimensiones de dicho cubo son muy pequeñas comparadas con la longitud de onda de la luz incidente y comparamos los resultados obtenidos con DDA con los obtenidos en el contexto de la representación espectral (RE), encontrando una buena concordancia entre ambos. La ventaja de utilizar RE es que en principio la resolución de un espectro óptico es mayor, además de que el tiempo de cálculo es menor. Aunque en este sentido, si tenemos un espectro que se sospecha tiene mucha estructura basta con aumentar la densidad de puntos calculados por DDSCAT en dicha región. La gran desventaja de la RE respecto a

DDA es que en el estado actual de desarrollo del formalismo de RE, sólo es posible calcular espectros ópticos si las partículas son muy pequeñas comparadas con la longitud de la onda incidente. Es decir, la RE es útil en la aproximación cuasistática, mientras que con DDA es posible resolver también el problema de dispersión. De manera particular encontramos que el cubo de Au tiene una eficiencia de extinción (absorción) mucho menor que la del cubo de Ag, además de que presenta una estructura en donde los modos de superficie no son distinguibles con claridad, al contrario de lo que ocurre con el cubo de Ag. Al comparar lo espectros de Q_{ext} de los cubos de Ag y Au se hace evidente que cada una de estas partículas tiene asociado un espectro de extinción (absorción) con una estructura característica que refleja, tanto el comportamiento del material del cual están hechas, así como la forma y tamaño de las partículas. Luego, obtuvimos resultados para una serie de cubos aislados de plata, con radios efectivos comprendidos entre los $50nm$ y los $200nm$. La solución numérica encontrada por DDSCAT tiene problemas de convergencia en la región de longitudes de onda λ grandes, y se deben a que la función dieléctrica de la plata es muy grande en esas longitudes de onda. Sin embargo, es posible encontrar soluciones sin ruido numérico aumentando el número de dipolos utilizados para simular al dispersor.

En la segunda parte calculamos espectros de absorción, extinción y dispersión para distintas partículas aisladas inmersas en el vacío y que están sujetas a la acción de un campo electromagnético. Analizamos los espectros mencionados para los siguientes tipos de partículas: esferoides, paralelepípedos, cilindros, tetraedros y pirámides. En los casos en los cuales es posible comparar los resultados obtenidos al usar la aproximación de dipolo discreto y el código DDSCAT con otros resultados disponibles la comparación se lleva a cabo, de lo contrario nos limitamos al análisis de la información contenida en los espectros que calculamos con DDSCAT. Estas partículas están hechas de diversos materiales y toman distintas orientaciones respecto al campo electromagnético incidente. Con el fin de esclarecer como la geometría de la partícula se refleja en la estructura de sus distintos espectros, ya sean de eficiencia de extinción, absorción o dispersión, al final comparamos algunos espectros de partículas hechas del mismo material y con el mismo volumen efectivo pero con geometrías diferentes.

En forma más específica, en esta segunda parte encontramos que en el caso de esferoides cuyas dimensiones son pequeñas comparadas con la longitud de la onda incidente, los espectros obtenidos utilizando la aproximación de dipolo discreto, la representación espectral y la aproximación cuasi-estática coinciden muy bien. Aunque también encontramos que al aumentar el tamaño de dichos esferoides, los espectros de Q_{ext} obtenidos con DDSCAT tienen resonancias de absorción más anchas y desplazan su posición a longitudes de onda mayores, mientras que en los espectros de Q_{ext} obtenidos en la aproximación cuasi-estática los modos de absorción únicamente aumentan su altura. En los espectros calculados resulta claro que

la principal contribución a Qext se debe a la excitación de un plasmón de superficie cuya localización, ancho e intensidad depende tanto de la geometría específica de cada partícula como del material del cual esta hecha. Tanto para el esferoide de Ag, como para el de Au, la principal contribución a Qext es la del plasmón de superficie originado por un campo externo paralelo al semi-eje mayor de dicho esferoide prolato. Para el caso del esferoide de Ag de 50nm de radio efectivo, encontramos que para longitudes de onda menores a los 500nm existe una competencia entre la dispersión y la absorción. En este caso, para longitudes de onda mayores a 500nm el espectro de Qext está dominado por la dispersión.

Respecto a los resultados obtenidos para distintos paralelepípedos, lo que se observa es que estos presentan una mayor absorción a longitudes de onda menores si el campo incidente es paralelo a una de sus caras de menor área, mientras que la situación se invierte si el campo incidente es paralelo a una de las caras de mayor área. Esto es una prueba de que es posible distinguir los espectros asociados a orientaciones diferentes de una misma nanoestructura. Para el caso de los paralelepípedos de Pd, se observan espectros de Qals con muy poca estructura. Esto se debe a que el amortiguamiento en la función dieléctrica del Pd es muy grande por lo que los efectos de absorción debidos a la forma se diluyen. En el caso de los paralelepípedos caracterizados por una función dieléctrica de Drude con un amortiguamiento pequeño ($\gamma = 0.02$) la estructura de los espectros de absorción es muy rica en modos de superficie.

Para el caso de las formas cilíndricas de Ag y que denominamos cilindro y "disco", encontramos que los modos de absorción en el "disco" están localizados en longitudes de onda menores que las longitudes de onda en las cuales se localizan los modos de superficie del cilindro, cuyo modo principal es del orden de seis veces mayor que el modo principal en el "disco". Esta situación se origina debido a que el campo incidente E encuentra una superficie más elongada y con menos bordes en el caso del cilindro que en el caso del "disco". Siendo este otro ejemplo de que es posible distinguir entre los espectros asociados a nanoestructuras que se diferencian en los detalles de su geometría.

Con respecto a las "pirámides" multiesferas, mostramos que es posible construir o simular partículas a partir de un conjunto de esferas colocadas en un arreglo que aproxime la forma de un objeto arbitrario, en este caso una pirámide de base cuadrada. Los espectros de Qext y Qals calculados para pirámides de Pd muestran una estructura de modos muy anchos y que se traslapan, lo que se debe a que el amortiguamiento γ en la función dieléctrica del Pd es grande. También se observa que al aumentar el tamaño de estas pirámides el modo de absorción que más pesa en el espectro se desplaza a longitudes de onda mayores. En el caso del tetraedro de Ag de 50nm de radio efectivo, se observa una gran cantidad de modos de absorción que se deben por un lado a las características materiales de la plata y por otro a que esta geometría que presenta una estructura con muchos vértices lo que da origen a una

gran cantidad de plasmones de superficie.

En cuanto a la comparación de espectros ópticos de partículas de Ag del mismo volumen, pero con diferentes geometrías, lo que mostramos fue como la geometría define la estructura de un espectro óptico, las posiciones y alturas de los picos característicos de dicho espectro. El cubo muestra una estructura de modos de superficie más rica que la de la esfera, dicha estructura aparece a longitudes de onda mayores que la respectiva estructura de modos de superficie de la esfera. Además, la resonancia de dispersión del cubo tiene una altura mayor, y está localizada en una longitud de onda mayor. El tetraedro tiene una estructura de modos de superficie más rica que el esferoide. En general, las partículas con bordes suaves tienen menos modos de superficie.

Discutimos la aplicación de DDA al estudio del dicroísmo circular (DC) en varios cúmulos de átomos de Au. Utilizando DDSCAT es posible calcular el dicroísmo circular de dichos cúmulos. El DC que calculamos, fue distinto de cero para los cúmulos con propiedades de quiralidad y cero para los cúmulos aquirales. Sin embargo, son necesarias mejoras al código DDSCAT para poder trabajar adecuadamente con las posiciones de los átomos que forman en este tipo de cúmulos, además de que se vuelve fundamental calcular una función dieléctrica que tome en cuenta los efectos cuánticos que ocurren a esta escala. También, proponemos a DDA como una herramienta de utilidad para caracterizar los componentes, tales como engranes y ejes, de un nanomotor.

En la parte final de este trabajo se formuló detalladamente el problema de la inclusión del sustrato utilizando el método de imágenes y se estudió el problema de interacción entre partículas (esferas) como función de la distancia que las separa, así como en función del contraste entre sus funciones dieléctricas. Encontrado que la interacción entre partículas puede despreciarse a menos que en el sistema las distancias de separación entre partículas sean menores o del orden de los tamaños de estas. La sensibilidad de los espectros ópticos, obtenidos con DDSCAT, a los cambios en el contraste entre funciones dieléctricas no es muy crítico, los cambios que realizamos en dicho contraste no afectan la interacción entre partículas de manera determinante.

En resultados recientes y que presentamos en la parte de publicaciones, encontramos que para el caso de nanopartículas de Ag la estructura de los espectros ópticos asociada a la excitación de modos de superficie se hace más compleja al disminuir la simetría de la partícula a la cual está asociado dicho espectro. De tal manera que la complejidad de dicha estructura aumenta progresivamente al tratarse de un espectro asociado a una esfera, un esferoide, un cilindro, un cubo y un tetraedro. En dicho trabajo también estudiamos las diferencias en los espectros ópticos de cubos de las mismas dimensiones pero de materiales diferentes (Au y Ag). Esto nos permitió separar las características de los espectros ópticos correspondientes que son debidas a las propiedades materiales de cada partícula, en contraste

con las propiedades debidas únicamente a cambios en su geometría.

La aproximación de dipolo discreto DDA y el código DDSCAT, probaron ser de mucha utilidad en el estudio de la dispersión y absorción de ondas electromagnéticas por nanopartículas, y en general de nanoestructuras, con formas arbitrarias y hechas de distintos materiales. La aproximación de dipolo discreto tiene la ventaja de ser conceptualmente simple y de permitir el estudio de nanoestructuras inhomogéneas, anisotrópicas y de forma arbitraria. El código DDSCAT, apesar de tener una precisión numérica limitada y una lenta convergencia de los resultados al aumentar el número de dipolos empleados para simular al dispersor, probó ser un método computacional muy flexible y que incorpora técnicas numéricas muy sofisticadas. Tanto la aproximación de dipolo discreto DDA, como DDSCAT, prometen ser herramientas muy útiles en el estudio de las propiedades ópticas de diversas nanoestructuras.

Bibliografía

- [1] Lynch D.W., *Surf. Sci.*, **103**, 289 (19981)
- [2] C. Beitia, Y. Borensztein, R. Lazzari, J. Nieto and R.G. Barrera, *Phys. Rev. B.* **60**, 6018 (1999)
- [3] Wyatt P. J. and D.T. Phillips, Structure of single bacteria from light scattering, *J. Theor. Biol.*, **37**, 493-501 (1972)
- [4] Ashkin, A. and Dziedzic, J., Observation of light scattering from nonspherical particles using optical levitation, *Appl. Opt.* **19**, 660-668 (1980)
- [5] Ashkin A., Optical trapping and manipulation of neutral particles using lasers, *Proc. Nat. Acad. sci.*, **94**, 4853 (1997).
- [6] Sanders M., The effect of a distorting electric field on the backscattered radiance from a single water drop. *Light Scattering by irregularly Shaped Particles* (D.W. Schuerman, Ed.), pp. 237-242. Plenum, New York(1980).
- [7] Gustafson B. A. S., Microwave analog to light scattering measurements: A modern implementation of a proven method to achieve precise control, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **55**, 663-672 (1996)
- [8] Michael I. Mishchenko, et.al., *Light Scattering by Nonspherical Particles*, Academic Press, 2000.
- [9] Kleinman R. E. and Senior T. B. A., Rayleigh scattering. *Low and High Frequency Asymptotics*(V.K. Varadan and V.V. Varadan, Eds.), pp. 1-70. Elsevier, Amsterdam.(1986)
- [10] Mie G., Beitrage Zur Optik Truber Medien speziell Kolloidaler Metallosungen, *Ann. Phys.*, **25**, 377-445(1908)
- [11] Kerker M., *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, San Diego.(1969)

- [12] Wyatt P. J., Scattering of electromagnetic plane waves from inhomogeneous spherically symmetric objects, *Phys. Rev.*, **127**, 1837-1843 (1962)
- [13] Kim C. S. and Yeh C., Scattering of an obliquely incident wave by a multilayered elliptical lossy dielectric cylinder. *Radio Sci.*, **26**, 1165-1176 (1991)
- [14] Oguchi T., Scattering properties of oblate raindrops and cross polarization of radio waves due to rain: calculations at 19.3 and 34.8 GHz., *J. Radio Res. Lab. Jpn.*, **20**, 79-118 (1973)
- [15] Asano S. and Yamamoto G., Light scattering by a spheroidal particle. *Appl. Opt.*, **14**, 29-49 (1975)
- [16] Morgan M. A. and Mei K. K., Finite-element computation of scattering by inhomogeneous penetrable bodies of revolution. *IEEE Trans. Antennas Propag.*, **27**, 202-214 (1979)
- [17] Silvester P. P. and Ferrari R. L., *Finite Elements for Electrical Engineers*, Cambridge Univ. Press, New York (1996)
- [18] Yee S. K., Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media. *IEEE Trans. Antennas Propag.*, **40**, 1068-1075 (1996)
- [19] Tsallove A., *Advances in Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time Domain Method*, Artech House, Boston (1998)
- [20] Harrington R. F. *Field Computation by Moment Methods*, Macmillan, New York (1968)
- [21] Hage J. L., Greenberg J. M. and Wang R. T., Scattering from arbitrary shaped particles: Theory and experiment., *Appl. Opt.*, **30**, 1141-1152 (1991)
- [22] Holt A. R., Uzunoglu N. K. and Evans B. G., An integral equation solution to the scattering of electromagnetic radiation by dielectric spheroids and ellipsoids., *IEEE Trans. Ants. Antennas Propag.*, **26**, 3659-3686 (1978)
- [23] Waterman P. C., Symmetry, unitarity, and geometry in electromagnetic scattering., *Phys. Rev. D.*, **3**, 825-839 (1971)
- [24] Lakhtakia A. and Mulholland G. W., On two numerical techniques for light scattering by dielectric agglomerated structures., *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **98**, 699-716 (1993)
- [25] Purcell E. M. and Pennypacker C. R., Scattering and absorption of light by non-spherical dielectric grains. *Astrophys. J.*, **186**, 705-714 (1973)

- [26] Draine B. T., The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains., *Astrophys. J.*, **333**, 848-872 (1998)
- [27] Dungey C. E. and Bohren C. F., Light scattering by nonspherical particles: A refinement to the coupled-dipole method. *J. Opt. Soc. Am. A.*, **8**, 81-87 (1991)
- [28] Lumme K. and Rahola G., Light scattering by porous dust particles in the discrete-dipole approximation. *Astrophys. J.*, **425**, 653-667 (1994)
- [29] Goodman J. J., Draine B. T. and Flatau P. J., Application of fast-Fourier-transform techniques to the discrete-dipole approximation. *Opt. Lett.*, **16**, 1198-1200 (1991)
- [30] Huffman D. R., Solid C_{60} . *Phys. Today*, **44**, 22-29 (1991)
- [31] Lemke H., Okamoto H. and Quante M., Comment on error analysis of backscatter from discrete dipole approximation for different ice particle shapes, *Atmos. Res.*, **49**, 189-197 (1998). también ver: Okamoto H., Light scattering by clusters: The a_1 term method. *Opt. Rev.*, **2**, 407-412 (1995)
- [32] Hoekstra A. G., Grimminck M. and Sloop P.M.A., Large scale simulations of elastic light scattering by a fast discrete dipole approximation, *Int. J. Mod. Phys., C* **9**, 87-102 (1998)
- [33] Iván O. Sosa, Cecilia Noguez and Rubén Barrera, Optical properties of metal nanoparticles with arbitrary shapes, enviado a *J. Phys Chem.* (noviembre 2002)
- [34] Gorodestsky M. L., Savchenko A. A. and Ilchenko V. S., Ultimate Q of optical microsphere resonators. *Opt. Lett.*, **21**, 453-455 (1996)
- [35] Zurk L. M., Tsang L., Ding K.H. and Winebrenner D.P., Monte Carlo simulations of the extinction rate of densely packed spheres with clustered and nonclustered geometries. *J. Opt. Soc. Am. A.*, **12**, 1772-17781 (1995)
- [36] Fuchs R., Theory of the optical properties of ionic crystal cubes, *Phys Rev. B*, **B11**, 1732-1740 (1975) y Fuchs R. and Kliever K. L., Optical modes of vibration in a ionic crystal sphere, *J. Opt. Soc. Am.*, **58**, 319-300 (1968)
- [37] Programa DDSCAT desarrollado por B. T. Draine, Princeton University Observatory, Princeton NJ, 08544-1001, and P.J. Flatau, University of California, San Diego, Scripps Institute of Oceanography, La Jolla, California 92093-0221. El código esta publicamente disponible en la dirección web: <ftp://astro.princeton.edu/draine/scat7ddscat/ver5a9>

- [38] Barrera R. G. and Fuchs R., Theory of electron energy loss in a random system of spheres, *Phys. Rev B.*, **52**, 3256-3273 (1995)
- [39] Waterman P. C., Matrix formulation of electromagnetic scattering, *Proc. IEEE*, **53**, 805-812(1965)
- [40] Draine B. T. and Lee H. M., *Ap. J.*, **285**, 289 (1984)
- [41] Cecilia Noguez, Ivan O. Sosa and Rubén Barrera, Light scattering by isolated nanoparticles with arbitrary shapes, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **704** (2002).
- [42] Purcell E. M., *Electricity and Magnetism*, McGraw-Hill, New York (1963)
- [43] Jackson J. D., *Classical Electrodynamics*, Wiley, New York (1975)
- [44] Draine B. T. and Goodman J., Beyond Clausius-Mossotti: Wave propagation on a polarizable point lattice and the discrete dipole approximation. *Astrophys. J.*, **405**, 685-697 (1993)
- [45] Draine B. T. and Flatau P.J., Discrete dipole approximation for scattering calculations. *J. Opt. Soc. Am. A.*, **11**, 1491 (1994)
- [46] Tsang L., Kong J.A., Shin R.T., *Theory of Microwave Remote Sensing*, Wiley Interscience, New York (1985). Ver tambien: Petravc M. and Kuo Petravc, An ILUCG Algorithm Which Minimizes in the Euclidian Norm, *J. Comp. Phys.*, **32**, 263-269 (1997)
- [47] Press W.H., Flannery B.P., Teukolsky S.A. and Vetterling W.T, *Numerical Recipes (FORTRAN Version)*. Cambridge University Prees, Cambrudge, 381 (1990).
- [48] Hoekstra A. G. and Sloot P.M., Coupled dipole simulations of elastic light scattering on parallel systems, *Int. J. of Mod. Phys. C.*, **6** No5, 663-679 (1995).
- [49] Ver *Mater. Res. Bull.*, **23**, **31** (1998) y las referencias ahí contenidas.
- [50] Ver por ejemplo: Pendorf R. B., An approximation method to the Mie theory for colloidal spheres, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1537-1542 (1958), Kattawar G.W., and Eisner M., Radiation from a homogeneous isothermal sphere. *Appl. Opt.*, **9**, 2685-2690 (1970), Chylek P., Partial-wave resonances and the ripple structure in the Mie normalized extinction cross section, *J. Opt. Soc. Am.*, **66**, 285-287 (1976)
- [51] Bohren C. F. and Huffman D. R., *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, New York.(1983)

- [52] Comunicación personal con el Dr. F. Curiel, el cual nos proporcionó su programa de Mie en Mathematica.
- [53] Comunicación personal con el Dr. Jean Claude Auger, que nos proporciono los resultado obtenidos con su programa de Matriz-T.
- [54] Kreibig U., Electronic properties of small silver particles: the optical constants and their temperature dependence, *J. Phys. F.*, 4,999-1014 (1974)
- [55] Skillman D. C. and Berry C. R., Effect of particle shape on the spectral absorption of colloidal silver in gelatin, *J. Chem. Phys.*, 48, 3297-3304 (1968)
- [56] Stookey S. D. and Araujo R.J., Selective polarization of light due to absorption by small elongated silver particles in glass, *Appl. Opt.*, 7, 777-780 (1968)
- [57] Jhonson P.B. and Christy R. W., Optical Constants of the Noble Metals, *Phys. Rev. B.*, 6, 4370-4379 (1972)
- [58] Felidj N., Aubard J. and Lévi G., Discrete dipole approximation for ultraviolet-visible extinction spectra simulation of silver and gold colloids, *J. Chem. Phys.*, 111, N3 (1999)
- [59] La función dieléctrica del Si la tomamos del *Handbook of Optical Constants of Solids*, edited by E.D. Palik, Academic Press, NY (1985)
- [60] Kreibig U. and Vollmer M., *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer Verlag Series & Material Sciences, 65, Springer Verlag, Berlin (1994)
- [61] Granqvist C. G. and Hunderi O., Optical properties of ultrafine gold particles, *Phys. Rev. B.*, 39, 3513 (1977)
- [62] Comunicación personal con el Dr. Yves Borensztein que nos porporcionó los datos experimentales de la función dielectrica del Pd.
- [63] Ver por ejemplo: Alder A., et. al., Circular Dichroism and Optical Dispersion of Proteins and Polypeptides, *Meth. Enzymology*, 27, 675 (1973), Jhonson W. C., Protein Secondary Structure and Circular Dichroism: A Practical Guide, *Proteins*, 7, 205-214 (1990), Greenfield N. and Fasman G., Computed Circular Dichroism Spectra for the Evaluation of Protein Conformation, *Biochemistry*, 8 (10), 4108 (1996), Lakhtakia A., The extended boundary condition method for scattering by a chiral scatterer in a chiral medium: formulation and analysis. *Optik*, 86, 155-161 (1991), Ottunand M. et. al., *Chirpoptical properties of glutathione and related disulfides*, Flobe L. et. al. Eds. Tubingen (1974).

- [64] Ver por ejemplo: deHerr W.A., *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611-676 (1993) y Martin T.P., et. al., *J. Phys. Chem.*, **95**, 6421-6429 (1991)
- [65] Collier C. P., et. al., *Science*, **277**, 1978-1981 (1998)
- [66] Schaaff T. G. and Whetten R.L., Giant Gold-Glutathione Cluster Compounds: Intense Optical Activity in Metal-Based Transitions, *J. Phys. Chem. B.*, **104**, 2630-2641 (2000)
- [67] Garzón I.L., et. al., Chirality in bare and passivated gold nanoclusters. *Phys. Rev. B.*, **66**, 073403 (2002). Además de la comunicación personal con el Dr. I. Garzón.
- [68] Ver la página WEB del Dr. W. noid (ORNL) y la bibliografía ahí referida: www.ornl.gov/divisions/cascl/polymer.
- [69] Ver por ejemplo: Paterson L., MacDonald M.P., Artl J, Sibbet W., Bryant and Dholakia K., Controlled rotation of optically trapped microscopic particles, *Science* **292**, 912 (2001), Luo Z. Sun Y. An K.N., An optical spin micromotor, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1779 (2000), Bonin K. Kourmanov and Walker T., Light torque nanocontrol, nanomotors and nanorockers. *Opt. Express* **10**, 984-989 (2002) y al bibliografía ahí referida.
- [70] Van Duynne R. P., Hulteen J.C. and Treichel D.A., Atomic force microscopy and surface-enhanced Raman spectroscopy. Ag island films and Ag film over polymer nanosphere surfaces supported on glass, *J. Chem. Phys.*, **99**, 2101-2115 (1993)
- [71] Damilano B., et. al., *J. of Crystal Growth*, **227**, 466 (2001)
- [72] Kim T., et.al., *Solid State Comm*, **118**, 465 (2001)
- [73] Ver por ejemplo: Cirlin G. E., et. al., Material Science and Engineering, **B80**, 108(2000) y Beitía C., et. al., *Physica B*, **279**, 25 (2000).
- [74] Ver por ejemplo: Liu, et. al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 334 (2000), Zou J., et. al., *Phys. Rev. B.*, **59**, 12279 (1999) y Yang W., et.al., *Phys. Rev. B.*, **61**, 2784 (2000).
- [75] Yang W. H., Schatz G. C. and Van Duine R.P., *J. Chem. Phys.*, **103**, 869 (1995).
- [76] Román-Velazquez C, Noguez C. and Barrera R., Substrate effects on the optical properties of spheroidal nanoparticles, *Phys. Rev. B.*, **61**, 10427-10436 (2000)
- [77] Román-Velazquez C, Noguez C. and Barrera R., Optical Properties of a Spheroidal-Substrate System, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **175**, 393-398 (1999)

BIBLIOGRAFIA GENERAL:

- [78] Draine B.T., The Discrete Dipole Approximation for Light Scattering by Irregular Targets, in *Light Scattering by Nonspherical Particles: Theory, Measurements and Geophysical Applications*, Ed. M.I. Mishchenko, J.W. Hovenier and L.D. Travis, NY Academic Press (2000)
- [79] Flatau P.J., Improvements in the discrete dipole approximation method of computing scattering and absorption, *Opt. Lett.*, **22**, 1205 (1997)
- [80] Taubenblatt M.A. and Tran T.K., Calculation of light scattering from particles and structures on a surface by the coupled-dipole method. *J. Opt. Soc. Am.*, **A8**, 477-482 (1991)
- [81] Lakhtakia A., General theory of the Purcell-Pennypacker scattering approach and its extension to a bianisotropic scatterers. *Astrophys J.*, **394**, 494-499 (1992)
- [82] Liu C., Weigel T. and Schweiger G., Structural resonances in a dielectric sphere on a dielectric surface illuminated by an evanescent wave, *Optics Communications*, Elsevier (2000)
- [83] Chaumet P. C., et. al., Evanescent light scattering: The validity of the dipole approximation, *Phys. Rev. B*, **58**, 2310-2315 (1998)
- [84] Efetov K.B., Polarizability of Small Metal Particles: Weak Localization Effects, *Phys. Rev. Letters*, **76**, 1908-1911 (1996)
- [85] Simonsen I., et. al, Numerical modeling of the optical response of supported metallic particles. *Phys. Rev. B.*, **61**, 7722-7733 (2000)
- [86] Wried T. and Comberg U., Comparison of computational scattering methods, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **60**, 411-423 (1998).
- [87] Shang J. S., Time-domain electromagnetic scattering simulations on multi-computers, *J. Comp. Phys.*, **128**, 381-390 (1996)
- [88] Yaghjian A., Electric Dyadic Greens Functions in the Source Region, *Proc. of the IEEE*, **68** No2 (1980)
- [89] Martin R., Comment on calculations of electric polarization in crystals, *Phys. Rev. B.*, **9**, 1998-1999 (1974)
- [90] Fuchs R. and Claro F., Multipolar response of small metallic spheres: Nonlocal theory, *Phys. Rev. B.*, **35**, 3722-3727 (1987)

- [91] Claro F., Theory of resonant modes in particulate matter, *Phys. Rev. B.*, **30**, 4989-4999 (1984)
- [92] Hagemann H., Gudat W. and Kunz C., Optical constants from the far infrared to the x-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and Al_2O_3 , *J. Opt. Soc. of Am.*, **65**, 742-744 (1975).

Publicaciones

- Cecilia Noguez, Iván O. Sosa and Rubén Barrera, Light scattering by isolated nanoparticles with arbitrary shapes, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol 704, 275 - 280, (2002)
- Iván O. Sosa, Cecilia Noguez and Rubén Barrera, Optical properties of metal nanoparticles with arbitrary shapes, enviado a *J. Phys. Chem* (Nov. 2002).

Light scattering by isolated nanoparticles with arbitrary shapes

Cecilia Noguez, Iván O. Sosa, and Rubén G. Barrera
Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 20-364, México
D.F., México.

ABSTRACT

Using the Discrete Dipole Approximation we have studied the optical properties of different isolated nanoparticles with arbitrary shapes. We have investigated the main features in the optical spectra, depending of the geometry and size of such nanoparticles. We present and discuss our results in terms of the scattering, extinction and absorption optical coefficients, which can be directly compared with experiments. The results are discussed in terms of the optical signature of each nanoparticle depending of its size and shape.

INTRODUCTION

In the last few years, a lot of effort has been made in the development of the science and technology at the nanometer scale, covering from growth and characterization to device processing. The fabrication of nanostructures requires a deeper understanding of physical phenomena involved at this scale. In particular, the shape and size of such low-dimensional structures are crucial parameters to determine their physical properties. For example, low-dimensional quantum structures have shown to have unique optical properties, which have been employed in the fabrication of new opto-electronic devices [1].

The estimation of the shape and size of nanoparticles can be done using several structural characterization techniques, such as Atomic Force Microscopy (AFM), Scanning Tunneling Microscopy (STM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Reflection High-Energy Electron Diffraction (RHEED) [2-5], and optical spectroscopies such as absorption spectroscopy, Surface Enhanced Raman Scattering (SERS), and Differential Reflectance (DR) [6-8]. Different shapes of nanoparticles have been observed using these techniques, such as spheres, spheroids, lens-shaped, cone-shaped, pyramids with different facets, and truncated pyramids [9-12]. The predicted values of the quantum dot ground state and excited states will be obtained accurately only if the correct shape and size of the particle is known. In particular, a variety of size and shape dependent results are found in optical studies that relate the surface plasmon excitons, and significant enhancement in Raman intensities of the peaks in the absorption and Raman excitation profiles [13]. However, an exact experimental determination of size and shape parameters of a given particle at present is still controversial.

Structural characterization techniques like AFM, RHEED, or TEM are useful tools to qualitatively characterize the shape and size parameters of nanoparticle. However, these tools have some limitations to resolve such parameters of nanoparticles. One of the main limitations is that in most cases the growth and characterization of nanoparticles are made in different ambient. This is a serious problem since the properties of the nanoparticles are ambient dependent. On the other hand, structural techniques can substantially modify the properties of the nanoparticle, and under some conditions these tools could destroy the samples. Furthermore, the growth and

138

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

characterization of the parameters of such nanoparticles are made at different times, which can be also an additional uncontrollable variable of the physical properties. All these limitations make desirable the development of a characterization tool that can accomplish its functions in the same ambient conditions, at a real time, and in a non-destructive way. These attributes can be achieved employing optical characterization tools, since optical spectroscopies have been very useful within this context, due to their non-destructive and real-time character and in situ potentiality [6-8], which are not usually present in structural characterization techniques, such as AFM, RHEED, or TEM. These properties of optical characterization tools will allow to control the growth of nanoparticles at the same time, and it will be possible to correct the shape and size of such nanoparticle. In the future, this fact will be crucial in the development of the nanosciences and its technological applications.

In this paper we present a theoretical study of the optical properties of silver and gold isolated nanoparticles with different shapes and sizes. Gold and silver nanometric size particles are of interest since their physical and chemical properties are very different from bulk metals. One of our goals is to relate the main peaks of the optical spectra of these nanoparticles to shape and size parameters, as well as their material properties. We believe that this study can be helpful to determine and optimize nanoparticle physical properties during and after growth.

FORMALISM

In this work, the nanoparticles of interest are typically large enough that we can accurately apply the classical electromagnetic theory to describe their interaction with light. But they are small enough so we can observe strong variations in the optical properties with particle size, shape, and local environment. Because of the complexity of the systems being studied, efficient computational methods capable of treating large materials are essential. In the last few years, have been developed several numerical methods to find the optical properties of small particles such as the Discrete Dipole Approximation (DDA), T-matrix methods, Spectral Representation methods (SR) and more. In this work we employed DDA, which is a well suitable technique for studying scattering and absorption of electromagnetic radiation by particles with sizes of the order of the wavelength or less. DDA has been applied to a broad range of problems, including interstellar dust grains, ice crystals in the atmosphere in the Earth, interplanetary dust, human blood cells, surface features of semiconductors, metal nanoparticles and their aggregates, and more. DDA was first introduced by Purcell and Pennypacker [14], and has been subjected to several improvements, in particular those made by Draine, and collaborators [15].

Discrete Dipole Approximation (DDA)

The main idea behind DDA is to approximate a target, in our case the nanoparticle, by an array of polarizable points or dipoles. Once the localization and polarizability of each dipole are specified, the calculation of the scattering and absorption coefficients by the dipole array can be done, depending only on the accuracy of the computational hardware.

Suppose we have an array of N polarizable points $\{\mathbf{R}_i\}$, $i = 1, 2, \dots$, each one characterized by a polarizability complex tensor α . The system is excited by a monochromatic incident wave $\mathbf{E}_{inc} e^{-i\omega t}$, where ω is the angular frequency and t denotes time. Each dipole of the system is

139

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

subject to an electric field that can be divided into two contributions: (i) the incident radiation field, plus (ii) the radiation field resulting from all of the other induced dipoles. The sum of both fields is the so-called local field at each dipole given by

$$\mathbf{E}_{i, \text{local}} = \mathbf{E}_{i, \text{inc}} + \mathbf{E}_{i, \text{dip}} = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - \sum_{j \neq i} \mathbf{A}_{ij} \cdot \mathbf{P}_j \quad (1)$$

where \mathbf{P}_i is the dipole moment of the i th element, and \mathbf{A}_{ij} is the dipole-dipole interaction matrix, given by

$$\mathbf{A}_{ij} \cdot \mathbf{P}_j = \frac{e^{ikr_{ij}}}{r_{ij}^3} \left\{ k^2 \mathbf{r}_{ij} \times (\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{P}_j) + \frac{(1 - ikr_{ij})}{r_{ij}^2} [r_{ij}^2 \mathbf{P}_j - 3\mathbf{r}_{ij} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{P}_j)] \right\} \quad (2)$$

Here $k = \omega/c = 2\pi/\lambda$, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ and c is the speed of light, and λ is the wavelength of the incident light. Once we have solved the $3N$ -coupling complex linear equations given by $\mathbf{P}_i = \alpha_i \cdot \mathbf{E}_{i, \text{local}}$, we have each dipole moment, and then we can find the extinction and absorption cross sections for a target given by the following expressions

$$C_{\text{ext}} = \frac{4\pi k}{|\mathbf{E}_0|^2} \sum_{i=1}^N \text{Im}(\mathbf{E}_{i, \text{inc}} \cdot \mathbf{P}_i^*), \quad C_{\text{abs}} = \frac{4\pi k}{|\mathbf{E}_0|^2} \sum_{i=1}^N \left\{ \text{Im}(\mathbf{P}_i \cdot (\alpha_i^{-1})^* \mathbf{P}_i^*) - \frac{1}{3} k^2 |\mathbf{P}_i|^2 \right\} \quad (3)$$

where $(*)$ means complex conjugated. The scattering cross section can be obtained using the following relation, $C_{\text{scat}} = C_{\text{ext}} - C_{\text{abs}}$.

There is some arbitrariness in the construction of the array of dipole points that represent a solid target of a given geometry. For example, it is not obvious how many dipoles are required to adequately approximate the target, or which is the best choice of dipole polarizabilities. We can choose the separation between dipoles d such that $d \ll \lambda$, such that we can assign the polarizability for each particle i in vacuum, using the Clausius-Mossotti. Now the question is, how many dipoles we need to model the continuum particle with an array of discrete dipoles? The answer is not straightforward, since we have to consider the convergence of the physical quantities as a function of the dipole number. We found that for an arbitrary geometry $N \geq 1$ is a good number. However, we have a matrix of $(3N)^2$ complex elements, which would require a large amount of computational effort.

In this work we have employed the program adapted by Draine and Flatau to solve the complex linear equations found from DDA. To directly solve the complex linear equations we would require a tremendous computer capabilities, however, we can use iterative techniques to approximately compute \mathbf{P} . This algorithm, called DDSCAT, uses a periodic lattice where the dipoles are located, then it is possible to use fast Fourier transform techniques to evaluate matrix-vector products, which allows the hole computation of the final \mathbf{P} for a large number of dipoles. Finally, if we want a variation of the phase of the incoming field radiation of less than a radian between first-neighbors dipoles, we will need to satisfy the relation $\sqrt{\epsilon} k d \ll \pi$. Then, it is also clear that we would require a large N or large wavelengths, or a small refractive index $\sqrt{\epsilon}$. For a complete description of DDA and DDSCAT code, the reader can consult References [15,16].

RESULTS AND DISCUSSION

We have calculated the extinction and absorption coefficients per surface unit area A , defined by $Q_{\text{ext/abs}} = C_{\text{ext/abs}} / A$, as a function of λ for silver and gold nanoparticles with different geometries like spheres, ellipsoids and cubes, and different sizes. We have represented or mimic the nanoparticles with thousands of dipoles $N > 10^4$, in order to have a good convergence of the physical properties studied here.

In Fig. 1(a) we show Q_{ext} as a function of λ is shown for silver spheres of for silver spheres of 50 nm (solid line), 100 nm (dotted line), 150 nm (dashed line), and 200 nm (dashed-dotted line). The spheres are made of silver and modeled with 65,000 dipoles. In Fig. 1(a), we can observe that at about 320 nm all the Q_{ext} spectra have a local minimum that corresponds to the wavelength at which intra-band electron transitions on silver start. These intra-band transitions give rise to the peak in the Q_{ext} spectra at about 350 nm, this is shown in Fig. 1(b). In the Q_{ext} spectra a maximum at 400 nm is observed which is more pronounced for the nanoparticle with the smallest radio. This maximum diminishes as the size of the particle increases. However for larger wavelengths, the spectrum for the nanoparticle of 50 nm decays very quickly, while the spectra of the other nanoparticles do not show the same behavior.

In Fig. 1(b) we show the Q_{abs} spectra as a function of λ for the silver spheres described in Fig. 1(a). In this case we can observe in the Q_{abs} spectra, very large and sharp peaks above 450 nm for spheres of 100, 150 and 200 nm. These large peaks are due to the lack of convergence of the calculations, such that they have no any physical explanation. As is shown in Fig. 1(c), where Q_{ext} for the sphere of 100 nm is plot as a function of λ these large peaks are washed out as the number of dipoles in the calculation is increased dramatically from 65,000 to 221,000. This lack of convergence is particularly observed in metal particles due to the fact that for large wavelengths the dielectric function of silver, and in general for metals, is negative and very large. Taken into account these considerations, we can explain the Q_{ext} spectra for $\lambda > 350$ nm as light-scattering effects for the spheres larger than 50 nm. Furthermore, in Fig. 1(a), we can see that light scattering is less intense for small nanospheres, as it is expected.

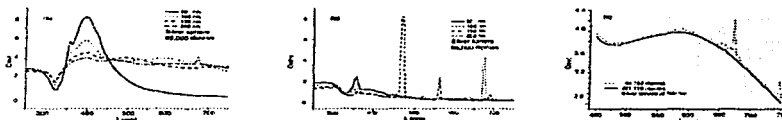


Figure 1. Q_{ext} and Q_{abs} as a function of λ for nanospheres of different sizes.

In Fig. 2 we show Q_{ext} for (a) gold and (b) silver ellipsoidal nanoparticles where the incident electromagnetic field is taken perpendicular (solid line) and parallel (dashed line) to the major axis of the ellipsoid. The ellipsoidal nanoparticles have a major semiaxis of 3 nm, with a ratio 2:1 between minor and major axis, and are modeled with 12,600 dipoles that resembles well the physical properties of such nanoparticles. As it is expected, the main contribution to Q_{ext} comes

from the excited surface plasmon, which its location and intensity depend on the particular geometry of each nanoparticle. For both materials, the main contribution to Q_{ext} corresponds to an external field parallel to the major axis of the ellipsoid. For such small nanoparticles the peaks in the Q_{ext} spectra are dominated by light-absorption processes due to the geometrical properties of the particle. On the other hand, the intensity and sharpness of the spectra is dominated by the material properties of the particle. Both ellipsoidal nanoparticles show a main peak for both external fields. In particular, for an external field parallel to the major semiaxis, the spectra show a large peak at wavelengths above 450 nm, and also show a small peak or shoulder at wavelengths below 300 nm. For the silver particle, the main peak is more intense and sharper than the peak corresponding to the gold particle. The second peak or shoulder of the silver particle is ten times less intense than the main peak, while for the gold nanoparticle the second peak is wider and more intense in comparison to the main peak. For both nanoparticles, the structure at lower wavelengths ($\lambda < 300$ nm) is due to intra-band electron transitions on these metals.

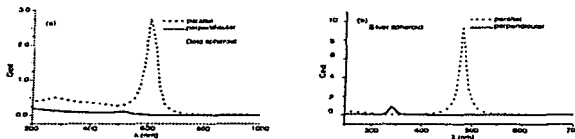


Figure 2. Q_{ext} as a function of λ for ellipsoidal nanoparticles of (a) gold and (b) silver.

In Fig. 3(a) and (b) we show Q_{ext} and Q_{abs} respectively, as a function of λ for cubic nanoparticles made of silver of 50 nm (solid line) and of 150 nm (dashed line) of side. Both cubic nanoparticles are modeled with 65,000 dipoles. The large peak in fig.3(b) at about $\lambda \sim 720$ nm is due to the lack of convergence in the calculation. This peak can be washed out using a larger amount of dipoles, however it does not affect the discussion of the present results, since the main effects are observed at shorter wavelengths. We can observe that the cubic shape of the nanoparticles show a rich structure in Q_{ext} and Q_{abs} , which were not observed for the previous spherical and spheroidal geometries. These peaks are due to the several kinds of surface plasmons excited in the cubic nanoparticle. In Fig. 3(a), corresponding to Q_{ext} of the silver nanocube, we can observe that the peaks from $\lambda=200$ nm to $\lambda < 450$ nm are due to the particular geometry of the nanoparticle since they are present for both of cubic nanoparticle, and these structure are predominant in the Q_{abs} spectra in Fig. 3(b). In a cube, we have that several surface plasmons can be excited in the faces of the cube. At larger $\lambda < 450$ nm, the spectrum has contributions from the light scattering as well. As the size of the particle increases, this peak moves to larger wavelengths. The latter is confirmed in Fig.~3(b), since Q_{abs} shows contributions to the spectra only for $\lambda < 450$ nm for both nanoparticles. In Fig. 3(c) we show Q_{ext} for a gold cubic nanoparticle of side of 6 nm modeled with 110,500 dipoles, which size is very small compared with the wavelength of the incident light. Therefore, the whole structure of the spectrum is due to absorption effects only. In this case, the structure of several peaks found for silver nanoparticles is replaced by a wide structure from $\lambda=200$ nm to about $\lambda=600$ nm. This wide

142

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

structure is due to surface plasmons, which are affected by the intra-band transitions in gold, which washed out the fine structure of the surface plasmon excitations, since both effects are in the same range of wavelengths.

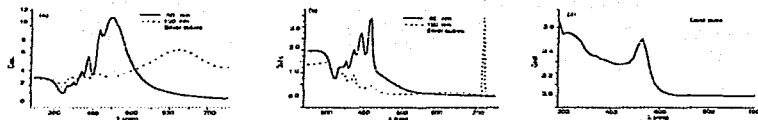


Figure 3. Q_{ext} and Q_{abs} as a function of λ for cubic nanoparticles.

CONCLUSIONS

Using the discrete dipole approximation we have calculated the main optical features of the extinction and absorption coefficients for nanoparticles made of silver and gold, of different sizes and shapes. We have studied the sphere, ellipsoid and cube nanoparticles of different size. We found that special features in the spectra can be attributed to either geometry or size, making optical spectroscopies very helpful in the characterization of nanoparticles during their growth.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been partly supported by CONACyT and DGAPA-UNAM Mexico.

REFERENCES

1. See for example, Mater. Res. Bull. **23** (2), 31 (1998); and references therein.
2. B. Damilano, et al *J. of Crystal Growth*, **227-226**, 466 (2001)
3. M.J. Zheng, et al. *Semicond. Sci. Technol* **16**, 507 (2001)
4. TW Kim, et al. *Solid State Comm.* **118**, 465 (2001)
5. G.E. Cirlin, et al. *Material Science and Engineering*, **B80**, 108 (2001)
6. C. E. Roman-Velazquez, et al., *MRS Symposium Proceedings* **581**, 485 (2000).
7. C. Beitia, Y. Borensztein, R. G. Barrera, C. E. Roman, C. Noguez, *Physica B* **279**, 25 (2000).
8. C. E. Roman, C. Noguez, R.G. Barrera, *Physical Review B*, **61**, 10427 (2000).
9. N. Liu, et al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 334 (2000).
10. J. Zou, X.Z. Liao, D.J.H. Cockayne, and R. Leon, *Phys. Rev. B* **59**, 12279 (1999).
11. W. Yang, H. Lee, T.J. Johnson, P.C. Sercel, and A.G. Norman, *Phys. Rev. B* **61**, 2784 (2000).
12. M. José Yacamán, et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 1091 (2001).
13. N. Félijdj, J. Aubard, and G. Lévi, *J. Chem. Phys.* **111**, 1195 (1999).
14. E.M. Purcell and C.R. Pennypacker, *Astrophys. J.* **186**, 705 (1973).
15. B.T. Draine, *Astrophys. J.* **333**, 848 (1998); B. T. Draine and J.J. Goodman, *Astrophys. J.* **405**, 685 (1993); B. T. Draine and P.J. Flatau, *J. Opt. Am. A* **11**, 1491 (1994).

143

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Optical properties of metal nanoparticles with arbitrary shapes

Iván O. Sosa, Cecilia Noguez,* and Rubén G. Barrera
*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México,
Apartado Postal 20-947, Distrito Federal 07000, México*
(Dates: November 6, 2002)

We have studied the optical properties of metallic nanoparticles with arbitrary shape. We performed theoretical calculations of the absorption, extinction and scattering efficiencies, using the Discrete Dipole Approximation. In this work, the main features in the optical spectra have been investigated depending of the geometry and size of the nanoparticles. We present and discuss the calculated scattering, extinction and absorption optical efficiencies which can be directly compared with experiments. The origin of the optical spectra are discussed in terms of the size, shape and material properties of each nanoparticle. We show that a nanoparticle can be distinguished by its optical signature. Discussion with recent experiments is also done.

I. INTRODUCTION

The fabrication of nanostructures requires a deeper understanding of the physical phenomena involved at this scale. Low-dimensional quantum structures have shown to have unique optical and electronic properties, which have been employed in the fabrication of new optoelectronic devices¹. In particular, the shape and size of low-dimensional structures are crucial parameters to determine their physical properties. It is well known that the distribution of electronic states on a nanostructure depends on its size, and the confinement potential which acts on the electrons is associated to its shape. Therefore, the exact knowledge of the size and shape of a nanostructure is of decisive importance in the development of the science and technology at the nanometer scale. Furthermore, the characterization of these parameters are important issues either in fundamental research or in technological applications, covering from growth and characterization to device processing.

Among nanostructures, metallic nanoparticles are important because their fundamental properties are completely different from either molecules or bulk solids², and in the fabrication of optoelectronic devices based on quantum dots. The predicted values of the quantum dot ground state and excited states will be obtained accurately only if the exact shape and size of the particle is known. Nanoparticles might assume crystal structures that do not correspond to those of the bulk solid, and these structures depend on the experimental conditions to produce them. Furthermore, the size and shape of nanoparticles are not necessarily constant, as it was found in gold particles where structural fluctuations and change of phase were observed^{3,4}.

Typically, the estimation of the shape and size parameters of nanoparticles has been done using techniques like the Atomic Force Microscopy (AFM), Scanning Tunneling Microscopy (STM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Reflection High-Energy Electron Diffraction (RHEED)⁵⁻⁸. These techniques provide the image of a small piece of the sample, this means that they give information about local properties characterizing a few nanoparticles at a time. Different shapes of nanopar-

ticles have been reported with the use of these techniques, such as spheres, spheroids, lens-shaped, cone-shaped, pyramids with different faces, truncated pyramids, and different types of polyhedra⁹⁻¹¹. A vast amount of information has been obtained through these "structural-characterization techniques", and based on the images provided by them, some theoretical models have been proposed, however, they still have some limitations.

One limitation is that in most cases the growth and characterization are made in different ambient, which is a serious problem since the properties of nanoparticles are ambient dependent and, for example, change of phases can occur. During characterization, some of these techniques literally touch the sample and sometimes they can substantially modify the properties of a nanoparticle, and under some extreme conditions they can eventually destroy the samples. Furthermore, the growth and characterization of nanoparticles are usually made at different times, which can be also an additional uncontrollable variable in the determination of their physical properties.

The limitations of the "structural-characterization techniques" make desirable the use of complementary tools that can accomplish its functions in the same ambient, in real time, in a non-destructive way, and providing statistical properties of the whole sample. Optical spectroscopies have been very useful within this context, due to their non-destructive and relative cheapness *in situ* potentiality¹²⁻¹⁴, which are not usually present in the "structural-characterization techniques". The above attributes are achieved by light absorption spectroscopy, Surface Enhanced Raman Scattering (SERS), Differential Reflectance (DR), etc.¹²⁻¹⁴. These attributes of optical spectroscopies have allowed to control the growth of superlattices⁵ and with a proper implementation of them, it would be possible to control the growth of nanoparticles, correcting their shape and size during the growth process. In the future, this fact will be crucial in the development of nanosciences and their technological applications.

A variety of results using optical techniques have been able to detect the spectroscopic structure corresponding to the excitation of surface plasmons and excitons, as well as the significant enhancement in Raman-absorption

144

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

-excitation peak intensities, with the size and shape of a given system.^{21,16,18} These properties are manifested through optical spectra such as absorption, reflection and transmission or in light-extinction spectra, however, a clear physical interpretation of this spectroscopic information is still waiting. In conclusion, the actual correct determination of the size and shape parameters of a given nanoparticle is still controversial because a more complete experimental determination is needed, together with a corresponding clear physical interpretation.

In the present work, we study the optical properties of metallic nanometer-sized particles with different shapes and sizes. The calculated optical spectra of several shapes, and different sizes are discussed. In particular, we show results for gold and silver nanoparticles. Our main goal is to show that the main peaks of the optical spectra are directly related to the shape and size parameters of the nanoparticle, as well as its material properties, like the dielectric function. We discuss our results in terms of the extinction, and absorption efficiencies which can be directly measured. We believe that this study can be very useful to determine and optimize nanoparticle physical properties, controlling their shape and size during and after a growth process. Another goal is to motivate more measurements of optical spectra of nanoparticles.

II. FORMALISM

In this work, the nanoparticles of interest are typically large enough to accurately apply classical electromagnetism theory to describe their interaction with light.¹⁹ But they are small enough to observe strong variations in the optical properties with particle size, shape, and local environment, like the presence of a substrate. Because of the complexity of the systems being studied, efficient computational methods capable of treating large size numbers are essential. In the last few years, several numerical methods have been developed to determine the optical properties of small particles, such as the Discrete Dipole Approximation (DDA), T-matrix methods and Spectral Representation methods (SR)²⁰.

In this work we employed the DDA, which is a well suitable technique for studying scattering and absorption of electromagnetic radiation by particles with sizes of the order, less or the wavelength of the incident light. DDA has been applied to a broad range of problems, including interstellar dust grains, ice crystals in the atmosphere, interplanetary dust, human blood cells, surface features of semiconductors, metal nanoparticles and their aggregates, and more.²¹ The DDA was first introduced by Purcell and Pennypacker²¹ and has been subjected to several improvements, in particular those made by Draine, and collaborators²². Below, we briefly describe the main characteristics of DDA and its numerical implementation: the DDSCAT code. For a more complete description of DDA and DDSCAT, the reader can

consult Refs. [21-23].

The main idea behind DDA is to approximate a scatterer, in our case the nanoparticle, by an large enough array of polarizable point dipoles. Once the location and polarizability of each dipole are specified, the calculation of the scattering and absorption efficiencies by the dipole array can be performed, depending only on the accuracy of the mathematical algorithms and the capabilities of the computational hardware.

A. Discrete Dipole Approximation

Let us assume an array of N polarizable point dipoles located at $\{\mathbf{r}_i\}$, $i = 1, 2, \dots, N$, each one characterized by a polarizability complex tensor α_i . The system is excited by a monochromatic incident plane wave $\mathbf{E}_{inc}(\mathbf{r}) = E_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t}$, where ω is the angular frequency and t is time, $\mathbf{k} = \omega/c = 2\pi/\lambda$, c is the speed of light, and λ is the wavelength of the incident light. Each dipole of the system is subject to an electric field that can be divided into two contributions: (i) the incident radiation field, plus (ii) the radiation field resulting from all of the other induced dipoles. The sum of both fields is the so called local field at each dipole and is given by

$$\mathbf{E}_i^{loc} = \mathbf{E}_{i,inc} + \mathbf{E}_{i,dip} = E_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} - \sum_{j \neq i} \mathbf{A}_{ij} \cdot \mathbf{P}_j, \quad (1)$$

where \mathbf{P}_i is the dipole moment of the i -th element, and \mathbf{A}_{ij} with $i \neq j$ is an interaction matrix with 3×3 matrices as elements, such that

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{ij} \cdot \mathbf{P}_j &= \frac{e^2 k r_{ij}}{r_{ij}^3} \{k^2 \mathbf{r}_{ij} \times (\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{P}_j) \\ &+ \frac{(1 - ik r_{ij})}{r_{ij}^2} [r_{ij}^2 \mathbf{P}_j - 3r_{ij}(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{P}_j)]\}. \end{aligned} \quad (2)$$

Here $\mathbf{r}_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, and $r_{ij} = r_i - r_j$. Once we solve the $3N$ -coupled complex linear equations given by relation

$$\mathbf{P}_i = \alpha_i \cdot \mathbf{E}_{i,loc}, \quad (3)$$

and determined each dipole moment \mathbf{P}_i , we can then find the extinction and absorption cross sections for a target, C_{ext} and C_{abs} , in terms of the dipole moments as

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{|\mathbf{E}_0|^2} \sum_{i=1}^N \text{Im}(\mathbf{E}_{i,inc} \cdot \mathbf{P}_i) \quad (4)$$

$$C_{abs} = \frac{4\pi k}{|\mathbf{E}_0|^2} \sum_{i=1}^N \{ \text{Im}(\mathbf{P}_i \cdot (\alpha_i^{-1})^* \mathbf{P}_i) - \frac{2}{3} k^3 |\mathbf{P}_i|^2 \}. \quad (5)$$

where $*$ means complex conjugate. The scattering cross section can be obtained using the following relation,

$$C_{ext} = C_{scat} + C_{abs}. \quad (6)$$

There is some arbitrariness in the construction of the array of dipole points that represent a solid target of a

given geometry. For example, the geometry of the grid where the dipoles have to be located is not uniquely determined and a cubic grid is usually chosen. Also, it is not obvious how many dipoles are required to adequately approximate the target, or which is the best choice of the dipole polarizabilities. If one chooses the separation between dipoles d such that $d \ll \lambda$, then, one can assign the polarizability for each particle i in vacuum, using the Lattice Dispersion Relation (LDR) polarizability, α_i^{LDR} at a third order in k , given by²⁵

$$\alpha_i^{\text{LDR}} = \frac{\alpha_i^{\text{CM}}}{1 + \alpha_i^{\text{CM}} [b_1 + b_2 \epsilon_i + b_3 S \epsilon_i] (k^2/d^2)}, \quad (7)$$

where ϵ_i is the macroscopic dielectric tensor of the particle, α_i^{CM} is the polarizability given by the well known Clausius-Mossotti relation,

$$\alpha_i = \frac{3d^3 (\epsilon_i - 1)}{4\pi (\epsilon_i + 2)}, \quad (8)$$

and S , b_1 , b_2 , and b_3 are coefficients of the expansion.

Now the question is, how many dipoles we need to mimic the continuum macroscopic particle with an array of discrete dipoles? The answer is not straightforward, since we have to consider the convergence of the physical quantities as a function of the dipole number. It has been found that $N \geq 10^3$ for an arbitrary geometry is a good starting number, as shown in the Appendix. However, we have a matrix of $(3N)^2$ complex elements which would require a large amount of computational effort.

In this work we have employed the code adapted by Drouot and Flatau to solve the complex linear equations found in DDA. To directly solve the complex linear equations would require tremendous computer capabilities, however, one can use iterative techniques to approximately compute the vector $\mathbf{P} \equiv \{\mathbf{P}_i\}$. In this case, each iteration involves the evaluation of matrix-vector products such as $\mathbf{A} \cdot \mathbf{P}^{(n)}$, where n is the number of the iteration. The algorithm, named DDSCAT²⁶, uses a periodic cubic lattice where dipoles are located, and it is possible to use fast Fourier transform techniques to evaluate matrix-vector products such as $\mathbf{A} \cdot \mathbf{P}$, which allows the whole computation of the final vector \mathbf{P} for a large number of dipoles²⁶. For a complete description of DDA and DDSCAT code, the reader can look at Refs. [21-23].

III. RESULTS AND DISCUSSION

We define the extinction, absorption and scattering efficiencies or coefficients, Q_{ext} , Q_{scat} and Q_{abs} per unit area as

$$Q_{\text{ext}} = \frac{C_{\text{ext}}}{A}, \quad Q_{\text{abs}} = \frac{C_{\text{abs}}}{A}, \quad Q_{\text{scat}} = \frac{C_{\text{scat}}}{A}. \quad (9)$$

In Figs. 1 to 7 we show Q_{ext} , Q_{scat} and Q_{abs} in dotted-, dashed- and solid-lines, respectively, as a function of the wavelength of the incident light, λ , for nanometric-size

particles. The calculations were done for silver particles with an effective volume $4\pi a_{\text{eff}}^3/3$, with $a_{\text{eff}} = 50$ nm, and the dielectric function as measured on bulk silver and gold by Johnson and Christy²⁴. We have represented or mimic the nanoparticles with about 65,000 point-dipoles, in order to have a good convergence of their optical properties, as we will discuss below. This number of dipoles is very large compared to that used previously by Yang and collaborators²⁷ to study small metal nanoparticles, where only the extinction efficiency for spheroids and a tetrahedron was reported. However, we found it in a previous work that even for small metal nanoparticles with radius of about a few nanometers, we need more than 12,000 dipoles to achieve convergence in the physical properties¹⁸.

In Fig. 1, we show the optical coefficients for a sphere of radius of 50 nm. In the spectra, we can observe that at about 320 nm all the of them have a local minimum that corresponds to the wavelength at which the dielectric function of silver, both real and imaginary parts, are almost zero. Therefore, this feature of the spectra is inherent to the material properties, and we will show below that it is independent of the particle geometry. Below 320 nm, we found that the particles absorb light mainly due to the intra-band electron transitions of silver. At about 350 nm, the Q_{abs} spectrum shows a peak that is related to the excitation of the surface plasmon of the sphere, therefore this feature is inherent to the geometry of the particle. Finally, the Q_{scat} spectrum shows a broad structure from 320 nm to 750 nm, showing a maximum at about 400 nm. The characteristics of the Q_{scat} spectrum are mainly due to the particle size. In a previous work¹⁸, we found that this maximum is less pronounced as the radius of the sphere becomes larger, and the waves length increases. Also, the Q_{scat} spectra of nanospheres decay slowly as the radius increases, so it only means that as the sphere becomes larger it scatters light at a larger range of wavelengths.

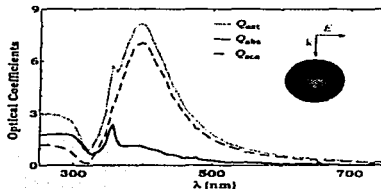


FIG. 1: Optical coefficients for a silver nanosphere.

In Fig. 2, we show the optical coefficients for a nanocube with the same volume as the sphere in Fig. 1, then it is a cube with sides of 83 nm. For $\lambda < 320$ nm,

we observe the same behavior of the spectra as those discussed for the sphere. That means that for $\lambda < 320$ nm the features of the spectra are mainly due to the material properties. For wavelengths between 320 nm and 450 nm the main contribution to the Q_{ext} spectrum comes from light absorption, while for λ between 400 nm and 700 nm it comes from light scattering. The Q_{abs} spectrum shows a rich structure for λ between 320 nm and 420 nm, where about five peaks are observed. These peaks are associated to the resonances inherent to the cubic geometry, as they have been discussed elsewhere²⁵. Above the resonances, at about $\lambda \approx 450$ nm, the Q_{ext} spectrum shows a maximum. We can observe that this maximum is at a larger wavelength than for the sphere. This displacement of the scattering peak to larger wavelengths is due to the increment of the nanoparticle size. The latter was also shown in a previous work¹⁸, where the Q_{ext} and Q_{abs} spectra for nanocubes of $a_{\text{eff}} \approx 50$ nm and 150 nm, were compared. In Fig. 8, we will discuss the optical coefficients of a gold cube of the same size.

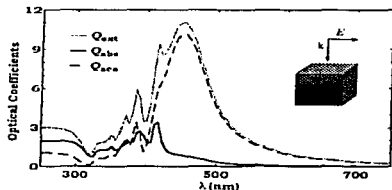


FIG. 2: Optical coefficients for a silver nanocube.

In Fig. 2 we show the optical coefficient of a silver prolate spheroidal nanoparticle where the incident electromagnetic field is taken parallel to its minor axis. The spheroid has the same volume as the sphere in Fig. 1, with a major to minor axis ratio of 3 to 1. For $\lambda < 320$ nm, we observe the same behavior of the spectra as those discussed before, corroborating that this part of the spectra is mainly due to the material properties. From 320 nm to about 450 nm the Q_{ext} spectrum has contributions from both absorption and scattering process being of the same order of magnitude. Notice that the peak at lower wavelengths (~ 350 nm) is almost twice as big as the peak at larger wavelengths (~ 430 nm). From 475 nm to 750 nm the main contribution to Q_{ext} comes from light scattering. Also from 475 nm to 750 nm we can observe small peaks in Q_{abs} . These peaks are due to lack of convergence in the calculations and they have no physical meaning and we have observed that they are washed out as the number of dipoles in the calculation is increased dramatically¹⁸. This lack of convergence is particularly observed in metal particles and it could be due

to the fact that at large wavelengths the dielectric function of silver, and in general of metals, is negative and large. We have also calculated the optical coefficient for very small ellipsoidal nanoparticles with a major semi-axis of 12 nm. As it is expected, the main contribution to Q_{ext} comes from light absorption processes due to the excitation of the surface plasmon whose location depends on the particular geometry of each nanoparticle. On the other hand, the intensity and sharpness of the spectra is dominated by the material properties of the particle, as we will discuss latter.

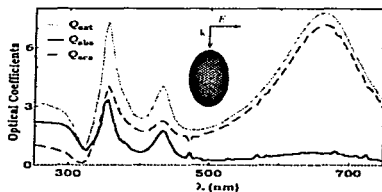


FIG. 3: Optical coefficients for a silver nanospheroid for an electric field polarized along the minor axis.

In Fig. 4 we show the optical coefficient also for a silver spheroidal nanoparticle but with the incident electromagnetic field perpendicular to its minor axis. The spheroid also has the same volume as the sphere in Fig. 1, with a major to minor axis ratio of 3 to 1. For $\lambda < 320$ nm, we observe the same behavior of the spectra as those discussed before. From 320 nm to about 450 nm the Q_{ext} spectrum has again contributions from both absorption and scattering processes. For this geometry, the height of the peak at lower wavelengths (~ 350 nm) is smaller than the one at larger wavelengths (~ 430 nm). From 475 nm to 750 nm the main contribution to Q_{ext} comes from light scattering, as it does in Fig. 3. Notice that Q_{ext} for this geometry is about twice than the one corresponding to an incident electromagnetic field parallel to the minor axis. Besides that, it is possible to assign a particular geometry for each orientation, so we can also obtain information about its orientation. However, since the intensity and sharpness of the spectra is dominated by the material properties, it could be possible that this kind of information could be hidden if the dielectric response of the particle is different¹⁸.

In Fig. 5 we show the optical coefficient for a silver cylinder when the incident electromagnetic field is parallel to its symmetry axis. The cylinder has also the same volume as the sphere in Fig. 1, with a radius of 43.7 nm and an axis ratio 2 times larger than the radius. As it has been previously shown when $\lambda < 320$ nm, we observe the same structure of the spectra as those

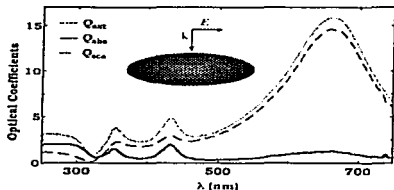


FIG. 4: Optical coefficients for a silver nanospheroid for an electric field polarized along the major axis.

discussed before for the other silver nanoparticles with different shapes. From 320 nm to 470 nm the absorption effects are important compared with the scattering ones. The Q_{abs} spectrum shows three main peaks which are due to the geometrical properties of the nanoparticle, as we have seen before. For larger wavelengths the spectrum is dominated by scattering effects, as shown in the figure. For this geometry, we observe that the scattering processes are very efficient as compared with the ones corresponding to the other particles, and the main peak in the extinction spectrum is located at larger wavelengths. This geometry is similar to that in Fig. 4 for the spheroidal nanoparticle, therefore, both spectra are very similar, except that the absorption of the cylinder shows an additional resonance.

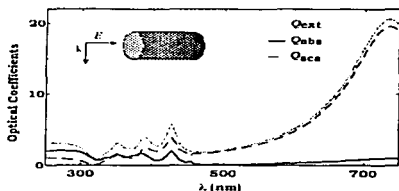


FIG. 5: Optical coefficients for a silver nanocylinder for an incident electromagnetic field along the symmetry axis

In Fig. 6 we show the optical coefficient for a silver tetrahedral nanoparticle where the incident electromagnetic field is parallel to its square basis, and it is pointing to one of its vertex. The tetrahedron has also the same volume as the sphere in Fig. 1, with sides of 164 nm. As it has been discussed previously, when $\lambda < 320$ nm

we observe the same structure of the spectra as the ones discussed before for the other silver nanoparticles. However, the spectra for $\lambda > 320$ nm are different to those discussed above, since a more complex resonance structure is found. In this case, light absorption and light scattering occurs over a wide range of wavelengths. For $\lambda < 500$ nm the absorption effects are a little more intense than scattering effects, and for $\lambda > 500$ nm the contrary occurs. For this particular geometry, we observe that the spectra have a very rich structure coming from the excitation surface plasmons as well as from light scattering. The Q_{sca} spectrum shows a maximum at about $\lambda = 590$ nm. Notice that from 600 nm to 750 nm the Q_{abs} spectrum shows peaks due to the lack of convergence in the calculations and they have no physical meaning, as it was pointed out before.

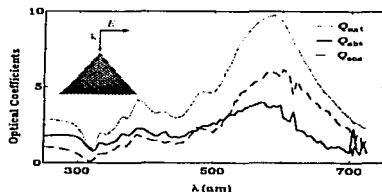


FIG. 6: Optical coefficients for a silver tetrahedra for an incident electromagnetic field perpendicular to the basis.

In Fig. 7 we show the optical coefficients for a silver nanoparticle that is made of small spheres which are so arranged as to resemble a kind of pyramid of square base. The sides of the basis of the pyramid is of 146 nm while its high is of 73 nm. We have taken the incident electromagnetic field parallel to its basis. The total volume of the pyramid is also the same as the volume of the sphere in Fig. 1. Once more we observe the same behavior of the spectra when $\lambda < 320$ nm. Like for the tetrahedron, the spectra are completely different than those corresponding to the other silver nanoparticles discussed above. When $\lambda > 320$ nm light absorption and scattering occur over a wide range of wavelengths, being the absorption effects the ones that dominate the structure of the spectrum. The spectra of the pyramid also have a very rich structure coming from the excitation of surface plasmons as well as from the light scattering corresponding to this particular geometry. However, the structure is smooth compared to the Q_{ext} spectrum of the tetrahedral nanoparticle. This could be associated to the fact that the pyramid is constructed using small spheres, and each sphere has a single surface plasmon and a very well defined scattering peak. Again, we observe other peaks due to the lack of convergence in the calculations, however.

these peaks are very pronounced at large wavelengths. The enhancement of these peaks could come from the fact that the small spheres are touching, however a more careful study has to be done.

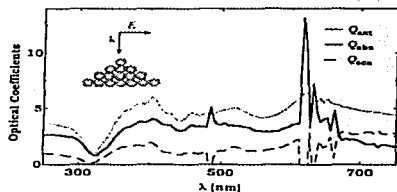


FIG. 7: Optical coefficients for a silver pyramid for an incident electromagnetic field perpendicular to the basis.

In Fig. 8 we show the optical coefficients for a nanocube of the same volume as the one in Fig. 2, but made of gold. For the gold cube the Q_{ext} spectrum shows a broad structure from 250 nm to about 500 nm, mainly due to absorption effects although light scattering is also observed. Contrary to the rich structure found for the silver cube, in this case we observe very smooth curves. This behavior is mainly due to the fact that the relaxation time of gold is about ten times smaller than the relaxation time for silver. This fact gives rises to a completely different dielectric response. The several peaks found for the silver nanoparticles are now replaced by a wide structure that is due to surface plasmons as well as due to the intra-band transitions in gold. Then, we can conclude that both effects are of the same order of magnitude since the fine structure inherent to a cube has been washed out. The latter gives rise to a wide peak in Q_{abs} at about 550 nm and a peak in Q_{sca} at about 580 nm. Notice that at $\lambda = 580$ nm the Q_{sca} of the silver (Fig. 2) and gold (Fig. 8) nanocubes are of the same magnitude. However for the silver cube the Q_{sca} has its maximum at lower wavelengths and it is almost twice of larger than the one corresponding to the gold cube, where its maximum seem to be inhibited and it might be due to intra-band transitions.

Recently silver and gold suspended nanoparticles have been produced by laser ablation in aqueous solution^{26,27}, where the absorption spectrum has been measured. They reported to produce gold nanoparticles with a diameter between 1 nm to 50 nm, as well as silver nanoparticles with diameters between 1 nm to 40 nm. The reported absorption spectrum for silver nanoparticles show a minimum at about 320 nm, and a wide peak with a maximum around 400 nm, and at about 600 nm the spectrum decays very fast. On the other hand, for gold nanoparticles the absorption spectrum shows a wider structure from 300 nm to 800 nm, showing a shoulder at about

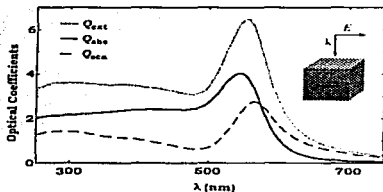


FIG. 8: Optical coefficients for a gold nanocube.

520 nm. Our results are in qualitatively agreement with the experimental results. However, a direct comparison between our calculation and their measurements is not possible since their samples have a large distribution of the nanoparticle's shape, as well as a large variety of the nanoparticle's shapes. Although they argued that such nanoparticles have spherical geometry, we believe that it is difficult to do such statement since the absorption peak is so wide in both cases that it could be due to the distribution of size and shape of the nanoparticles, and not only due to the effects on the change of the electron mean free path or intra-band transitions, as they discussed²⁸.

IV. CONCLUSIONS

Using the discrete dipole approximation we have studied the main optical features of the extinction, absorption and scattering efficiencies for nanoparticles of different sizes and shapes, and made of silver and gold. We have considered different geometries of nanoparticles like spheres, ellipsoids, cubes, tetrahedra, cylinders and pyramids. In most cases, we have clearly identified the main optical signature associated to each nanoparticle. We found that efficiency spectra are more complex, showing sharp resonances, as the particle has less symmetry and/or has more vertex. However, the special features in the optical spectra can be attributed to either geometry, size or material properties, making optical spectroscopy very helpful in the characterization of nanoparticles during and after their growth. To do a direct comparison with experimental measurements of optical properties of suspended nanoparticles, theoretically it would be necessary to do averages over a large distribution of nanoparticle's size and shape. On the other hand, experimental observation must be done using more controlled samples with smaller distributions of nanoparticle's size and shape.

Acknowledgments

This work has been partly supported by DGAPA-UNAM grant No. IN104201 and by CONACyT grants 36651-E and G32723-E.

APPENDIX A: SURFACE EFFECTS

One criteria to choose the number of dipoles or the distance separation between them is to avoid spurious surface effects. We called spurious surface effects to those coming from the fact that for a given dipole lattice, it is possible to have a larger number of dipoles in the surface which can be larger or comparable to the number of dipole within the object.

Let us suppose that we have a sphere of volume V which can be discretized in N spherical entities with radius $d/2$, where d is the separation between dipoles. We have that $V = Nv = 4\pi n_{\text{eff}}^3/3$, where v is the volume occupied by each dipole $v = 4\pi(d/2)^3/3$, and n_{eff} is the effective radius of the particle. Now, we want to know how many dipoles belong to the surface. Suppose we have N_s dipoles at the surface which occupies a volume

$N_s v$,

$$N_s v = \frac{4\pi}{3} n_{\text{eff}}^3 - \frac{4\pi}{3} (n_{\text{eff}} - d/2)^3, \quad (\text{A1})$$

where we found that

$$N_s = N[1 - \frac{1}{N}(N^{1/3} - 1)^3]. \quad (\text{A2})$$

Using this formula, we found that for a total of $N = 100$ dipoles, about 52 of them belong to the surface, for $N = 1000$ dipoles, about 271 belong to the surface, and so on, as shown in Table 1.

total dipoles N	surface dipoles N_s	$N_s/N(\%)$
10^2	51.7	51.7
10^3	271.0	27.1
10^4	1328.8	13.2
10^5	6325.0	6.32
10^6	29701.0	2.97

TABLE 1: Surface dipoles according to Eq. A2

* Author to whom all correspondence should be addressed. E-mail: coccolia@fisica.unam.mx

¹ See for example, *Mater. Res. Bull.* **1998**, *29*, 31; and references therein.

² M. José Yacamán, J.A. Ascencio, H.B. Liu, J. Gardela-Torresley, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2001**, *19*, 1091.

³ S. Ijma and H. Ichinashi, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 616.

⁴ J. O. Hovm, R. L. Wallenber, and D. Smith, *Nature* **1986**, *317*, 47.

⁵ H. Damilano, N. Grandjean, S. Vézian, and J. Massies, *J. of Crystal Growth*, **2001**, *227*, 466.

⁶ M.J. Zhang, X. Y. Zhang, L. Yang, C. H. Liang and L. D. Zhang, *Sensomat. Sci. Technol* **2001**, *16*, 507.

⁷ T. W. Kim, D. U. Lee, D. C. Choo, H. J. Kim, H. S. Lee, J. Y. Lee, M. D. Kim, S. H. Park and H. L. Park, *Solid State Comm.* **2001**, *118*, 465.

⁸ G. E. Girkin, N. K. Polynkov, V. N. Petrov, V. A. Egorov, D. V. Demin, B. V. Volovik, V. M. Ustinov, Zh. I. Alifirov, N. N. Ledentsov, R. Heitz, et al., *Material Science and Engineering B*, **2001**, *80*, 108.

⁹ N. Liu, J. Tersoff, O. Baklemov, A. L. Holmes, Jr., and C.K. Shih, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 334.

¹⁰ J. Zou, N. Z. Luo, D. J. H. Cockayne, and R. Leon, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 12279.

¹¹ W. Yang, H. Lee, T. J. Johnson, P.C. Serrel, and A.G. Norman, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 2784.

¹² C. E. Román, C. Noguez, and R.G. Barrera, *MRS Symposium Proceedings* **2000**, *581*, 485; Editors S. Komarneni, J.C. Parker, H. Hahn.

¹³ C. Beitia, Y. Borenstein, R. G. Barrera, C. E. Román, C. Noguez, *Physica B* **2000**, *279*, 25.

¹⁴ C. E. Román, C. Noguez, and R.G. Barrera, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 10427.

¹⁵ See for example: A. R. Turner, M. E. Pemble, J. M. Fernández, B. A. Joyce, J. Zhang, and A. C. Taylor, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 3213; C. Noguez, C. Beitia, W. Proisy, A.I. Sikkeli, M. Rey, Y. Borenstein and R. Del Sole, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *76*, 4923; B. G. Fredrick, J.R. Power, R.J. Cole, C.C. Perry, Q. Chen, S. Haq, Th. Bertram, N. V. Richardson, and P. Weightman, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 4490; J. R. Power, P. Weightman, S. Bose, A.I. Sikkeli, and R. Del Sole, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 3133.

¹⁶ N. Félij, J. Aubard, and G. Lévi. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 1195.

¹⁷ W.-H. Yang, G. C. Schatz, and R. P. van Duyne, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 869.

¹⁸ C. Noguez, I. Sosa, and R. G. Barrera, *MRS Proceedings* **2002**, *704*, 275; Editors: R.K. Singh, R. Puri, M. Muhammed, M. Senna, H. Hoffman.

¹⁹ K. Lance Kelly, A. A. Lazarides, and G.C. Schatz, *Computing in Science and Engineering*, **2001**, *3*, 67.

²⁰ *Light Scattering by Non-spherical Particles*, Edited by M. I. Mishchenko, J. W. Hovenier, and L. D. Travis, Academic Press, San Diego, 2000.

²¹ E.M. Purcell and C.R. Pennypacker, *Astrophys. J.* **1973**, *186*, 705.

²² B. T. Draine, *Astrophys. J.* **1998**, *329*, 848; B. T. Draine and J. J. Goodman, *Astrophys. J.* **1993**, *405*, 685; B. T. Draine and P. J. Flatau, *J. Opt. Soc. Am. A* **1994**, *11*, 1491.

²³ Program IDDSCAT, by B. T. Draine and P.J. Flatau, University of California at San Diego.

²⁴ P. B. Johnston and R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **1998**, *6*, 4370.

²⁵ R. Fuchs, *Phys. Rev. B* **1975**, *11*, 1732.

²⁶ F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow and H.

150

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Sawabe, *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 8333; *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 9111; *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 5114.

Chem. B 2001, 105, 9050; *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 7575; *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 8555.

²⁷ F. Masuné, J. Kohno, Y. Takeda, and T. Kondow, *J. Phys.*

151

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN