

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



Posgrado en Ciencias Físicas

Efectos de forma en las resonancias plasmónicas de nanopartículas

Tesis

que para optar por el grado de Maestro en Ciencias Físicas presenta:

Rocío Margoth Córdova Castro

Miembros del comité tutor

Dr. Eugenio Rafael Méndez Méndez

Depto. de Óptica-CICESE

Director del comité

Dr. Demetrio Macías Guzmán

Posgrado en Ciencias Físicas

Miembro del comité

Dr. Jesús Alberto Maytorena Córdova

CNyN-UNAM

Miembro del comité

Ensenada, B. C., abril de 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



Posgrado en Ciencias Físicas

Efectos de forma en las resonancias plasmónicas de nanopartículas

Tesis

que para optar por el grado de Maestro en Ciencias Físicas presenta:

Rocío Margoth Córdova Castro

Miembros del comité tutor

Dr. Eugenio Rafael Méndez Méndez
Depto. de Óptica-CICESE

Director del comité

Dr. Demetrio Macías Guzmán
LNIO-UTT

Miembro del comité

Dr. Jesús Alberto Maytorena Córdova
CNyN-UNAM

Miembro del comité

Ensenada, B. C., abril de 2014

Resumen de la tesis presentada por Rocío Margoth Córdova Castro:

Efectos de forma en las resonancias plasmónicas de nanopartículas

Se presenta un estudio teórico de la interacción de luz con nanopartículas metálicas aisladas y soportadas por sustratos. Estudiamos primero el caso de esferas homogéneas que son pequeñas en comparación con la longitud de onda de iluminación, encontrando que las curvas espectrales de extinción revelan la presencia de resonancias. Estas resonancias se conocen como resonancias del plasmón localizado de superficie. Para partículas más grandes, la resonancia se recorre hacia el rojo, al mismo tiempo que pueden aparecer efectos debidos a resonancias multipolares.

De especial interés en la tesis es el caso de partículas no esféricas. Abordamos el problema con base en el método de la aproximación de dipolos discretos, y usando la superfórmula de Gielis para definir el contorno de las partículas. Con esta herramienta computacional, estudiamos los efectos de forma en la eficiencia de extinción de nanopartículas de oro y plata. Encontramos que, el romper con la simetría esférica de la partícula, puede aumentar significativamente la intensidad de la resonancia, además de que, con respecto a los resultados para esferas, la longitud de onda de resonancia se puede recorrer hacia el rojo de manera considerable. Es entonces posible diseñar partículas cuyas resonancias plasmónicas aparecen sobre un amplio intervalo de frecuencias, cambiando solamente su forma.

Finalmente, estudiamos la posibilidad de mejorar la eficiencia de celdas fotovoltaicas de silicio usando las intensificaciones asociadas a las resonancias plasmónicas de partículas metálicas depositadas sobre la superficie de la celda. Con base en un modelo sencillo de celda solar, realizamos cálculos de la intensidad del campo dentro de la celda, encontrando que, efectivamente, la eficiencia de la celda puede mejorar por la presencia de las partículas metálicas.

Palabras Clave: Esparcimiento de luz, partículas no esféricas, plasmones localizados (LSP), celdas solares plasmónicas.

Abstract of the thesis presented by Rocío Margoth Córdova Castro:

Shape effects in the resonances of plasmonic nanoparticles

We present a theoretical study of the interaction of light with isolated and supported metallic nanoparticles. We first consider the case of homogeneous spheres that are small compared with the illumination wavelength, finding that the spectral extinction curves reveal the presence of resonances. These are called localized surface plasmon resonances. For larger particles the resonance shifts towards the red and, at the same time, effects due to multipolar resonances may appear.

Of special interest in this thesis is the case of non spherical particles. We approach the problem on the basis of the discrete dipole approximation method, and using Gielis superformula to define the particle contours. With this computational tool, we study the effects of particle shape in the extinction efficiency of gold and silver nanoparticles. We find that the departure from the spherical symmetry of the particle can increment significantly the strength of the resonance and that, with respect to the results for the sphere, the wavelength of resonance can be considerably red-shifted. It is possible to design particles whose plasmonic resonances appear over a broad frequency range, by changing only their shape.

Finally, we study the possibility of improving the efficiency of silicon photovoltaic cells using the enhancements associated with the plasmonic resonances of metallic nanoparticles deposited on the surface of the cell. Based on a simple solar cell model, we have calculated the field intensity inside the cell, finding that the performance of the cell can indeed improve by the presence of the particles.

Keywords: Light scattering, localized surface plasmons (LSP), non-spherical particles, plasmonic solar cells.

A mis padres Luis Manuel Córdova Roman y Lidia Guadalupe Castro Aguilar por su amor infinito y su apoyo incondicional para que no cese mi vuelo. Son ustedes mis más grandes maestros, no tengo palabras para describir mi agradecimiento, y admiración hacia ustedes. A mis hermanos Luis Manuel y Brenda Lidia por que a donde sea que voy me hacen sentir que me acompañan. A mi tía Otilia por su amistad y ser siempre una luz en mi andar. A mis sobrinos Carolina, Itzel, Izabella y Luis por ser mi inspiración. Y a mi hermosa Pandora que es mi ángel. Los amo, a ustedes les dedico siempre mi esfuerzo.

Agradecimientos

Con admiración, gratitud y cariño al Dr. Eugenio R. Méndez por ser más que un maestro; un amigo que guía y apoya por sobre todo. Por vivir conmigo mi crecimiento e invitarme siempre a dar lo mejor de mí. Compartir la pasión hacia la ciencia y escuchar mis ideas, dudas e inquietudes. Sus lecciones son muchas, gracias.

Al Dr. Ernesto Cota con admiración y respeto, por su gran apoyo y por enseñar siempre con el ejemplo a ser un profesionalista y un ser humano de calidad.

Al Dr. Jesús Maytorena con mucha admiración y respeto por su apoyo y enseñanzas, y sobre todo por inspirarme siempre.

Al Dr. Demetrio Macías y Dra. Anne-Laure B. por la oportunidad que me dieron de trabajar con ellos en LNIO-UTT, Francia.

Al Dr. Alejandro Reyes y Dra. Catalina López por sus valiosas observaciones.

A mi amigo y siempre maestro Dr. Roberto Machorro por sus valiosos consejos y apoyo tanto personal como profesionalmente.

A mis maestros Dr. Hector Acevez, Dr. Fernando Rojas, Dr. Francisco Mireles, Dr. Homero Galván y Dr. Manuel Herrera por sus enseñanzas y su tiempo en mi formación.

A todos los investigadores, compañeros y personal de CNyN-UNAM por su agradable tiempo, amistad y su importante servicio.

A todos los investigadores, estudiantes y personal del departamento de óptica de CI-CESE por tratarme como en casa.

A la hospitalidad del personal del LNIO-UTT, Francia.

A la coordinación y personal del IF-UNAM por su importante servicio y apoyo.

A Marisol y Teresa Godard, La comunidad colombiana, Gabriela y Gala, Lydie, Gabriel y Rafael Salas, por hacer más cálidos mis días en Troyes, Francia.

Al CONACyT por su apoyo económico.

A Fabiola, Luis, Adriana, Gaby, Dania, Orange, Malysh, Lucina, Adrian, Mariano, Santiago; por que siempre me reciben con los brazos abiertos sin importar donde vaya.

A mis amigos Lupita V., Araceli, Ulises, Francisco, Juan Velarde, Noe Diaz, Sharon, Manuel, Samuel Valdez; por vivir conmigo con amor y amistad este pasaje de la ciencia.

A mis compañeros y amigos de Teatro; Rosa, Raul, Rosalinda, Ceci, Flo, Jorge, Marlyne, Karina, Isabel e Iván por la experiencia tan inolvidable de crecer juntos.

A Sam por ayudarme a creer en mí y en la magia espiritual que nos mantiene firmes.

A la familia Duarte Córdova, familia Castrezana y familia Barrera por incluirme en su hogar y hacerme sentir uno de los suyos.

A Ayani Garibaldi y Luis Arellano por ser como hermanos para mí y darme el regalo más hermoso, que es ser tía.

A Las comadres por siempre acompañarnos y darme tantos ánimos.

A mi familia, abuelos Margarita y Jose J., Cesar y Nena, y a mi abuela Bruna, con mucho amor y agradecimiento. A mis tíos Jose J. y Omar que siempre están al rescate.

A Hugo Villegas por siempre devolverme la sonrisa.

A Carlos Navarro por sus sinceras pláticas y contagiarme siempre fortaleza y seguridad.

A Sergio por su noble amistad, y los bellos momentos a donde la ciencia nos ha llevado.

A Ricardo por ser mi angelito en Troyes y por compartir conmigo el gusto de aprender.

A Marichuy por contagiarme su actitud positiva, alegre y tenaz.

A Monica por llenarme de paz y balance al compartirme su armonía.

A Rocío Camacho por estar ahí incondicionalmente como parte de mi familia.

A Lucy con admiración y amor por tan bella amistad que nos permite crecer juntas.

Gracias a Dios por sus bendiciones, por caminar conmigo siempre y rodearme de personas que sin ellas no estaría aquí y no sería quien soy. Solo mencioné algunas, pero infinitas gracias a todas por tenderme su mano y acompañarme en mi camino.

Contenido

	Página
Resumen en español	i
Resumen en inglés	ii
Dedicatoria	iii
Agradecimientos	iv
Lista de Figuras	viii
Lista de Tablas	xiv
1. Introducción	1
2. Propiedades ópticas de metales	7
2.1 El índice de refracción complejo	7
2.2 La respuesta óptica de los metales	13
2.2.1 Modelo de Drude-Sommerfeld	14
2.2.2 Transiciones interbanda	16
2.2.3 Ajustes a valores experimentales	18
3. Esparcimiento por partículas esféricas	22
3.1 Amplitud de esparcimiento	24
3.1.1 Secciones transversales	28
3.2 Teoría de Mie	32
3.2.1 Secciones transversales y distribución angular de esparcimiento	41
3.2.2 Plasmones localizados de superficie en esferas	42
3.2.3 El límite $ka \ll 1$	50
4. La aproximación de dipolos discretos	55
4.1 Principios del método de la aproximación de dipolos discretos . . .	58
4.1.1 La polarizabilidad de Clausius-Mossotti	59
4.1.2 Correcciones a la polarizabilidad	63
4.1.3 Solución al problema de esparcimiento	66
4.2 Generación de contornos de partículas	69
4.3 Validación y límites	70
4.3.1 Cilindro infinito	72
4.3.2 Esfera homogénea	74
5. Plasmones de superficie localizados	77
5.1 El campo cercano	78

Contenido

	Página
5.2	Influencia de la forma de la partícula en la resonancia 86
5.2.1	Partículas en forma de discos 86
5.2.2	Partículas en forma de barras 93
5.3	Dependencia de las resonancias con el material 97
5.4	Partículas sobre capas delgadas dieléctricas 101
6.	Celdas solares plasmónicas 103
7.	Resumen y conclusiones 114
	Referencias 118
A.	El límite cuasiestático 121

Lista de Figuras

Figura		Página
1	Ajustes de los modelos de Drude y Drude-Lorentz (ecuación (44)) a la función dieléctrica de la plata. (a) Partes real e (b) imaginaria de la función dieléctrica. Se presentan también curvas con los datos experimentales de Johnson y Christy [1972].	20
2	Ajustes de los modelos de Drude y de Etchegoin <i>et al.</i> [2006] a la función dieléctrica del oro. (a) Partes real e (b) imaginaria de la función dieléctrica. Se presentan también curvas con los datos experimentales de Johnson y Christy [1972].	21
3	Sistema de referencia utilizado en esta sección, se muestra el plano de esparcimiento y el campo incidente en la dirección z	26
4	Marco de referencia utilizado para los cálculos de esparcimiento de luz por una esfera. Se muestra el campo incidente en la dirección del eje z	32
5	Patrones de campo eléctrico de los modos normales, Mie [1908].	40
6	Eficiencias de extinción, absorción y esparcimiento en función de longitud de onda para diferentes tamaños de partículas esféricas de oro en aire. La iluminación está dada por ondas planas no polarizadas.	43
7	Eficiencias de extinción, absorción y esparcimiento en función de longitud de onda para diferentes tamaños de partículas esféricas de plata en aire. La iluminación está dada por ondas planas no polarizadas.	45
8	Eficiencias de extinción, absorción y esparcimiento de oro de 100 nm de diámetro embebida en aire. Se muestra la distribución angular de esparcimiento. La iluminación es de izquierda a derecha con una onda plana no polarizada, considerando tres longitudes de onda.	47
9	Eficiencias de extinción, absorción y esparcimiento de una esfera de plata de 100 nm de diámetro embebida en aire. Se muestra la distribución angular de esparcimiento. La iluminación es de izquierda a derecha con una onda plana no polarizada, considerando tres longitudes de onda.	47
10	Eficiencia de extinción, absorción y esparcimiento para una partícula de oro y plata de 10 nm en aire, iluminada por una onda plana no polarizada.	49
11	Eficiencia de extinción de partículas esféricas de oro y plata para diámetros entre 20 y 100 nm. Para estos cálculos de Mie suponemos luz no polarizada y esferas en aire.	50

Lista de Figuras

Figura		Página
12	Esquema de una nanopartícula polarizada al ser iluminada por luz cuya longitud de onda es mucho mayor que el tamaño característico de la partícula. .	51
13	Curva espectral de eficiencia de extinción de luz no polarizada incidente sobre partículas esféricas metálicas de 10 nm de diámetro embebidas en diferentes medios, en el aire o vacío, en agua y en vidrio.	53
14	Esquema de partículas discretizadas por dipolos puntuales	55
15	Esfera imaginaria I en la red, inmersa en un medio II.	60
16	Ejemplo de contornos generados utilizando la superfórmula de Gielis. Bajo las figuras se muestran los valores de los parámetros m, n_1, n_2, n_3 utilizados en cada caso.	69
17	Ilustración del tipo de partículas estudiadas. Se ilustra también la discretización con entidades polarizables.	70
18	Ilustración de partículas soportadas por sustratos.	70
19	Diagrama esquemático del esparcimiento por un cilindro. Se ilustra el cono de esparcimiento y el ángulo de esparcimiento.	73
20	Intensidad de luz esparcida angularmente por un cilindro infinito con parámetro de tamaño $x = 25$	73
21	Esparcimiento por una esfera con índice de refracción $n_c = 1.33 + 0.01i$ para $x = ka = 5$. En escala logarítmica y distribución radial.	75
22	Curvas espectrales de la eficiencia de extinción de esferas de oro (izquierda) y plata (derecha) de 10 nanómetros de diámetro embebidas en aire. Se indica el número de dipolos N utilizado en el cálculo.	76
23	Mapas de intensidad de campo cercano para una esfera de oro de 10 nm de diámetro embebida en aire iluminada con una onda plana monocromática de izquierda a derecha con polarización lineal a lo largo de y	76
24	Mapa de intensidad de campo cercano para una esfera de plata de 200 nm de diámetro iluminada con luz con una longitud de onda de 350 nm. Se muestra también un diagrama polar de la intensidad esparcida en el campo lejano normalizada por la irradiancia incidente.	79

Lista de Figuras

Figura		Página
25	Mapa de intensidad de campo cercano para una esfera de plata de 200 nm de diámetro iluminada con luz con una longitud de onda de 394 nm. Se muestra también un diagrama polar de la intensidad esparcida en el campo lejano normalizada por la irradiancia incidente.	79
26	Mapa de intensidad de campo cercano para una esfera de plata de 200 nm de diámetro iluminada con luz con una longitud de onda de 576 nm. Se muestra también un diagrama polar de la intensidad esparcida en el campo lejano normalizada por la irradiancia incidente.	80
27	Ilustración de la radiación dipolar para incidencia con luz linealmente polarizada. Se ilustran los planos A, B y C que cortan la figura del patrón de radiación.	81
28	Mapa de intensidad del campo cercano en escala lineal, para una esfera de plata de 10 nm de diámetro iluminada con luz de una longitud de onda de 348 nm (en la resonancia del sistema). Se muestran dos planos de visión: el plano donde incide la onda y el plano perpendicular.	82
29	Mapa de intensidad del campo eléctrico en escala logarítmica, para una esfera de plata de 10 nm de diámetro iluminada con luz con longitud de onda de 348 nm (en la resonancia del sistema). Se muestran dos planos de visión: el plano donde incide la onda y el plano perpendicular.	82
30	Mapa de intensidad de campo cercano, para una esfera de oro de 10 nm de diámetro iluminada con una longitud de onda 505 nm. La escala es logarítmica. 83	
31	Mapa de intensidad del campo eléctrico para una esfera de oro de 10 nm de diámetro iluminada con luz de una longitud de onda de 505 nm. Se ilustran los planos A, B y C en las figuras que muestran planos ortogonales que cortan la partícula como en la figura 27.	84
32	Curva espectral de eficiencia de extinción para partículas de oro en forma de disco y diferentes secciones transversales. Como referencia las dimensiones características de la sección transversal son de aproximadamente 10 nm. . .	87
33	Mapa de intensidad de campo cercano para partículas en forma de disco con diferente forma de su sección transversal. La escala del mapa es lineal. . . .	89

Lista de Figuras

Figura		Página
34	Mapa de intensidad de campo cercano en escala logarítmica, de discos con diferente forma de su sección transversal. La barra de intensidad es en escala lineal.	90
35	Diagrama polar de esparcimiento para partículas cilíndricas de oro con base circular de 10 nm de diámetro. La onda incidente viaja de izquierda a derecha.	91
36	Curva espectral de la eficiencia de extinción para partículas con geometría cilíndrica y base hexagonal. Suponemos partículas de oro y cambiamos la altura (a) y la sección transversal (b).	92
37	Ejemplo de partículas alargadas que analizamos en esta sección. Cilindro circular largo, con los vectores de onda y de campo incidentes en la cara a lo largo del eje y a 45 grados del eje.	94
38	Curvas espectrales de eficiencia de extinción para una partícula cilíndrica de oro con base circular de 100 nm de largo y 20 nm de diámetro. Las tres geometrías de incidencia se ilustran en la figura 37 y están etiquetadas por el ángulo que hace la dirección de incidencia con el eje del cilindro.	95
39	Mapa de intensidad de campo cercano para el cilindro de oro, iluminado a la longitud de onda de resonancia con un ángulo de incidencia noventa grados y una polarización lineal a lo largo del eje del cilindro.	95
40	Curvas espectrales de eficiencia de extinción para una partícula cilíndrica de oro con base en forma de estrella de 100 nm de largo y 20 nm de diámetro. Las tres geometrías de incidencia se ilustran en la figura 37 y están etiquetadas por el ángulo que hace la dirección de incidencia con el eje del cilindro.	96
41	Mapa de intensidad de campo cercano para el cilindro de oro con sección transversal en forma de estrella, iluminado a la longitud de onda de resonancia con un ángulo de incidencia noventa grados y una polarización lineal a lo largo del eje del cilindro.	96
42	Curva espectral de eficiencia de extinción para partículas de plata en forma de disco y diferentes secciones transversales. Las dimensiones características de la sección transversal son de aproximadamente de 10 nm de diámetro.	98
43	Esquema de figuras discretizadas con dipolos de discos con base hexagonal, circular y en forma de estrella. Se muestra la incidencia y las dimensiones de la partícula.	99

Lista de Figuras

Figura	Página
44	Curva espectral de eficiencia de extinción de partículas de plata (a) y oro (b) de 30 nm de ancho y 5 nm de alto. 99
45	Curva espectral de eficiencia de extinción para partículas cilíndricas con cara circular de diferentes materiales oro y plata. La geometría de incidencia es de 45 grados respecto al eje del cilindro. 101
46	Esquema de un cilindro de oro de 30 nm de diámetro y 30 nm de ancho, soportado sobre una capa de ITO de 70 nm. 102
47	Curva espectral de la eficiencia de extinción de un cilindro de oro de 30 nm de diámetro y 30 nm de ancho en aire (a) y (b) depositado sobre una capa de ITO de 70 nm. 102
48	Esquema de la celda solar plasmónica de silicio. Se ilustra la nanoestructura metálica sobre la celda. 104
49	Esquema del modelo de celda de silicio que se utilizó para los cálculos. . . . 105
50	Mapa de intensidad de campo cercano en la capa de silicio considerada. La geometría de iluminación se muestra en la figura 49. Vista superior (a) y vista lateral (b). 105
51	Esquema del modelo de celda de silicio con nanopartícula que se utilizó para los cálculos. 106
52	Mapa de intensidad de campo cercano en la celda modelo con una partícula cilíndrica de oro. Vista superior (a) y vista lateral (b). 106
53	Mapa de intensidad de campo cercano para la celda plasmónica. La longitud de onda de la iluminación coincide con la resonancia de la partícula aislada. (a) Cortes en los planos transversales indicados en (b). 107
54	Mapa de intensidad de campo cercano para la celda plasmónica con una partícula cilíndrica de plata. Iluminada con la longitud de onda de resonancia de la partícula aislada (430 nm). Vista superior (a) y vista lateral (b). . . . 108
55	Mapa de intensidad de campo cercano para la celda plasmónica con una partícula cilíndrica de plata. La longitud de onda de iluminación coincide con la resonancia de la partícula aislada. (a) Cortes en los planos transversales indicados en (b). 109

Lista de Figuras

Figura		Página
56	Mapa de intensidad de campo cercano para la celda plasmónica con una partícula cilíndrica de oro con sección transversal de estrella. Iluminada con la longitud de resonancia de la partícula aislada (690 nm). Vista superior (a) y vista lateral (b).	110
57	Mapa de intensidad de campo cercano para la celda plasmónica con una partícula cilíndrica de oro con sección transversal de estrella, en escala logarítmica. La longitud de onda de iluminación coincide con la resonancia de la partícula aislada 690 nm. (a) Cortes en los planos transversales indicados en (b).	111
58	Esquema de referencia.	122
59	Distribución angular de la intensidad de esparcimiento de un dipolo para luz polarizada horizontal y verticalmente.	127

Lista de Tablas

Tabla		Página
1	Parámetros utilizados para ajustar la función dieléctrica de plata con el modelo de Drude-Lorentz.	19
2	Parámetros utilizados para ajustar la función dieléctrica del oro con base en la ecuación (45)	21
3	Cociente para las celdas solares plasmónicas modeladas.	112

Capítulo 1

Introducción

Los metales tienen electrones que se pueden mover libremente bajo la influencia de campos eléctricos. Estos electrones, llamados electrones de conducción, son los que le dan a los metales sus propiedades conductoras y, a frecuencias ópticas, su brillo característico. Se trata de materiales en los que sus propiedades dependen fuertemente de la frecuencia de la onda electromagnética que los excita. Es decir, que son materiales con una muy alta dispersión. Esto se puede visualizar fácilmente comparando las propiedades de un metal a frecuencias bajas (como ondas de radio), a frecuencias ópticas y a las frecuencias del UV o de los rayos X; en estas dos últimas, el material se comporta básicamente como un dieléctrico absorbente.

Los metales nanoestructurados presentan propiedades ópticas únicas que tienen que ver con la presencia de estos electrones libres. Estamos hablando de los llamados efectos plasmónicos y, en particular, de los plasmones polaritones de superficie (PPS o SPP por sus siglas en inglés) y de las resonancias de plasmón de superficie localizado (RPSL o LSPR, por sus siglas en inglés). Los PPS son ondas viajeras que pueden excitarse en la interfaz entre un dieléctrico y un metal, mientras que los LSPR son excitaciones resonantes que ocurren en nanopartículas metálicas.

Al incidir una onda electromagnética en la superficie de un metal, una buena parte de la luz es reflejada. Existe, sin embargo, una cierta penetración de la onda en el medio. La distancia de penetración se conoce como la profundidad de piel del metal. En la región visible del espectro, para metales como el oro y la plata, esta distancia es de

algunas decenas de nanómetros. Para partículas cuyas dimensiones son comparables o menores que esta profundidad de piel, el campo eléctrico asociado a la onda óptica ejerce una influencia sobre todos los electrones libres de la partícula, induciendo oscilaciones colectivas. Esta situación se da principalmente a frecuencias del visible y del infrarrojo cercano.

La combinación de estas oscilaciones colectivas con la dispersión del material (dependencia con la frecuencia ω), da origen a resonancias ópticas en partículas que son mucho más pequeñas que la longitud de onda. Estas resonancias solo ocurren con metales, pues las resonancias que presentan las partículas dieléctricas son de naturaleza distinta y ocurren con partículas cuyas dimensiones son mayores que la longitud de onda. Esto, aunado al hecho de que las LSPR dependen fuertemente de la forma de la partícula, le da un carácter único a estas resonancias plasmónicas. Dichas resonancias constituyen el tema principal de estudio en esta tesis.

El uso de las propiedades ópticas de nanopartículas metálicas para dar color a materiales se remonta a la época de los Romanos y puede apreciarse en obras de arte y en vitrales de algunas catedrales medievales. Los fundamentos matemáticos para entender este fenómeno se establecieron a principios del siglo pasado [Zenneck., 1907, Mie, 1908, Sommerfeld, 1909] al menos para el caso de partículas esféricas. Gustav Mie, en el que posiblemente sea el trabajo más conocido sobre el tema, presentó una solución analítica a las ecuaciones de Maxwell que describe de manera rigurosa la interacción de luz con partículas esféricas. Con esta teoría es posible calcular el espectro de extinción (pérdidas en la interacción por absorción y esparcimiento) de partículas esféricas homogéneas de tamaño y composición arbitraria. A pesar de que tiene más de un siglo, esta teoría sigue siendo importante pues se trata de la solución rigurosa más completa para estudiar la interacción de luz con partículas pequeñas. La teoría de

Mie y el método cuasiestático siguen siendo importantes para desarrollar la intuición física sobre el problema. Debido a esto, estudiamos con cierto detalle el caso de esferas homogéneas aisladas, lo cual resultó también de utilidad para validar los métodos numéricos. El tema de esparcimiento por partículas no esféricas ha cobrado importancia recientemente debido a que hoy en día es posible fabricar y caracterizar nanopartículas con tamaños y formas variadas y controladas. El estudio de las propiedades ópticas de partículas metálicas ha cobrado nuevos bríos debido a los reportes recientes de nuevos efectos y aplicaciones. La plasmónica, que forma parte del campo de la nanofotónica, es de los campos que más se han desarrollado en las últimas décadas. Aun así, debido a la complejidad del problema, hay pocos estudios sistemáticos de los efectos del cambio de la forma en la respuesta plasmónica de nanopartículas.

Esta tesis tiene como objetivo general estudiar el origen de las resonancias y realizar estudios numéricos sistemáticos sobre su dependencia con la forma. Entre los métodos numéricos que se han desarrollado para tratar el caso de partículas no esféricas, podemos mencionar el método de la integral de superficie [Maradudin *et al.*, 1990], el método de diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD por sus siglas en inglés) [Toland y Houshmand, 1993] y el método de la aproximación de dipolos discretos (ADD o DDA por sus siglas en inglés, [Purcell y Pennypacker, 1973]), entre otros. Los cálculos numéricos presentados en esta tesis están basados en este último. Escogimos este método por la relativa simplicidad para su instrumentación y porque es adecuado para tratar el caso de sistemas pequeños, como es el caso de nanopartículas metálicas. Además, existen códigos en lenguaje fortran que están disponibles en la red y pueden ser modificados para nuestros objetivos. Una de nuestras contribuciones fue introducir en estos programas una subrutina con la superfórmula de Gielis [2003], la cual permite describir de forma analítica cuerpos con geometría muy variada. De esta manera, contamos ahora con una

herramienta computacional que permite la resolución de problemas de interacción de ondas electromagnéticas con partículas de forma bastante arbitraria, ya sean aisladas o soportadas por sustratos. Esto nos permitió realizar un estudio sistemático de la dependencia de la resonancia de los plasmones de superficie localizados con la forma de partículas nanométricas. De especial interés fue la ubicación espectral y la eficiencia de extinción del modo dipolar, que es el modo dominante con partículas de unos cuantos nanómetros. También se puso cierta atención a la visualización de la intensificación del campo cercano en condiciones de resonancia.

Nos interesa, en particular, la posibilidad de utilizar estos efectos para incrementar la eficiencia de celdas solares fotovoltaicas. La mayor parte de la luz solar que incide sobre una celda solar se pierde debido a la alta reflectancia del semiconductor que compone la celda, ya que se trata de materiales con alto índice de refracción. Para disminuir el costo de las celdas solares, existe actualmente una tendencia a reducir el espesor de la capa activa; las llamadas celdas solares delgadas. En particular, el silicio, que es el semiconductor más usado en celdas fotovoltaicas, no absorbe mucho en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre los 600 y 1100 nm. Con las celdas solares delgadas esto representa un problema. Resulta entonces de gran importancia el favorecer el confinamiento de la luz en la capa activa de la fotocelda. Estudios anteriores [Pala *et al.*, 2009, Catchpole y Polman., 2008, Atwater y Polman., 2010] han sugerido que es posible intensificar el campo local en la celda utilizando nanopartículas metálicas. Se trata de las llamadas celdas solares plasmónicas. Sin embargo no se han reportado estudios sistemáticos en los que se cuantifique la mejora sugerida y tampoco se ha explorado mucho la influencia de la forma de la nanopartícula. La mayoría de los estudios con celdas plasmónicas han supuesto que las partículas son esféricas o cilíndricas. Nuestra propuesta es considerar partículas con geometrías que

conducen a intensificaciones mayores del campo. En este trabajo, presentamos estudios cuantitativos de sistemas que ofrecen la posibilidad de mejorar la eficiencia de celdas solares de silicio mediante el depósito de nanopartículas metálicas no esféricas. Los mapas de intensidad y la cuantificación de la distribución volumétrica del campo en la capa activa de la celda muestran que colocar nanopartículas sobre una celda solar convencional puede aumentar su eficiencia.

A continuación se describe la organización de la tesis. Después de este capítulo introductorio, en el capítulo 2 se presenta una revisión de las propiedades ópticas de los metales. Iniciamos presentando las ecuaciones de Maxwell en medios materiales y derivando la función dieléctrica asociada al modelo del gas de electrones libres. Las propiedades ópticas de los materiales que utilizamos en nuestros cálculos son las descritas por el modelo de Drude-Lorentz, ajustados a los datos experimentales de Johnson y Christy [1972] para la función dieléctrica. Esto nos permite tener modelos analíticos realistas para la respuesta óptica de metales como el oro y la plata. En el capítulo 3 se presenta una revisión de los conceptos básicos de esparcimiento por partículas pequeñas, presentando algunas definiciones que serán utilizadas a lo largo de la tesis. También se abordan en este capítulo las herramientas analíticas más importantes en el tema, que son la teoría de Mie, que representa una solución formal para el caso de esparcimiento por partículas pequeñas, y el límite en el que la partícula es pequeña comparada con la longitud de onda. Este límite coincide con la solución de la llamada aproximación cuasiestática, que se presenta en el apéndice A. El capítulo 4 contiene una breve revisión de técnicas numéricas para tratar problemas de esparcimiento por partículas. En particular se describe con cierto detalle el método de la Aproximación de Dipolos Discretos (DDA). Este es el método que sirve de base a los estudios presentados en esta tesis. En el capítulo 5 se presentan resultados de cálculos de las propiedades

ópticas de partículas metálicas de diferentes formas. Estudiamos la dependencia de las resonancias con la forma, el tamaño y los materiales con los que están compuestas las partículas. También se presentan cálculos de campo cercano, los cuales permiten visualizar la distribución de campo en la vecindad de la partícula cuando se presentan resonancias. Se discute también en este capítulo la influencia que tiene la presencia de un sustrato en las resonancias de la partícula. En el capítulo 6 aplicamos nuestro estudio al caso de celdas solares plasmónicas, considerando sustratos de silicio sobre los que se depositan partículas metálicas. Finalmente, en el capítulo 7, se presenta un resumen del trabajo, así como las observaciones y conclusiones más importantes de éste.

Capítulo 2

Propiedades ópticas de metales

Las propiedades ópticas de nanoestructuras metálicas se pueden entender con base en las teorías del electromagnetismo y del estado sólido. En este capítulo presentamos una breve revisión de las ecuaciones de Maxwell en medios materiales, enfocando nuestro estudio al caso de metales. Derivamos la función dieléctrica asociada al modelo del gas de electrones libres y discutimos la contribución de los electrones ligados, dada por el modelo de Drude-Lorentz y ajustamos los parámetros de estos modelos comparando con los datos experimentales de Johnson y Christy [1972] para las propiedades ópticas del oro y la plata. De esta manera, podemos realizar cálculos utilizando propiedades ópticas de metales realistas. Vale la pena mencionar que a lo largo de este trabajo utilizamos el sistema gaussiano de unidades y consideramos materiales no magnéticos ($\mu = 1$).

2.1 El índice de refracción complejo

Las ecuaciones fundamentales que rigen la evolución de los campos electromagnéticos en presencia de cargas, corrientes y medios polarizables son las ecuaciones de Maxwell. Para incluir situaciones que involucran la materia, es útil distinguir los campos externos y los campos internos producidos por la respuesta del material. Enfocaremos nuestra atención en medios conductores y particularmente en metales, en los que la conductividad juega un papel importante en la respuesta óptica.

Comenzamos considerando un medio isotrópico y homogéneo que, en presencia de

un campo eléctrico, permite un desplazamiento \vec{r} de sus electrones. El desplazamiento de cada electrón tiene asociado con un momento dipolar \vec{p} , que se escribe como

$$\vec{p} = e\vec{r}. \quad (1)$$

El efecto acumulativo de todos los momentos dipolares da una polarización macroscópica por unidad de volumen, $\vec{P} = N\vec{p}$, donde N es el número de electrones por unidad de volumen. Esta polarización macroscópica \vec{P} puede expresarse en términos del campo eléctrico externo $\vec{E}(\omega)$ de la siguiente manera

$$\vec{P}(\omega) = \chi_e(\omega)\vec{E}(\omega), \quad (2)$$

donde $\chi_e(\omega)$ es una constante de proporcionalidad que se conoce como la susceptibilidad eléctrica del medio. En la expresión (2) hemos considerado que los términos no lineales son despreciables. El vector de desplazamiento eléctrico $\vec{D}(\omega)$, está relacionado con el campo eléctrico y con la polarización macroscópica a través de la expresión

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon(\omega)\vec{E}(\omega) = \vec{E}(\omega) + 4\pi\vec{P}(\omega), \quad (3)$$

donde hemos supuesto que el medio es isotrópico y que el campo \vec{E} es paralelo al vector de polarización \vec{P} , de tal forma que

$$\vec{D}(\omega) = (1 + 4\pi\chi_e(\omega))\vec{E}. \quad (4)$$

La función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$ puede entonces ser expresada en términos de la susceptibilidad de la forma

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi_e(\omega). \quad (5)$$

Similarmente, el campo magnético está relacionado con la magnetización \vec{M} , de la forma

$$\vec{H}(\omega) = \vec{B}(\omega) - 4\pi\vec{M} = \frac{1}{\mu}\vec{B}. \quad (6)$$

Sin embargo, como ya hemos mencionado, en este trabajo estaremos considerando que $\mu = 1$.

Las relaciones que describen la respuesta del material se conocen como las relaciones constitutivas. Estas relacionan la densidad de corriente eléctrica \vec{J} con el campo eléctrico \vec{E} , el campo magnético \vec{B} con el campo magnético \vec{H} , y el vector de desplazamiento eléctrico \vec{D} con el campo eléctrico \vec{E}

$$\vec{J} = \sigma \vec{E}, \quad \vec{B} = \mu \vec{H}, \quad \vec{D} = \varepsilon \vec{E}. \quad (7)$$

Los coeficientes fenomenológicos σ , μ y ε (conductividad, permeabilidad y permitividad eléctrica) dependen del medio en consideración, pero son independientes de los campos si el medio es lineal. Para medios homogéneos e isotrópicos estos coeficientes son independientes de la posición y de la dirección del campo, pero dependen, sin embargo, de la frecuencia de oscilación de la onda electromagnética.

Las fuentes de los nuevos campos \vec{D} y \vec{H} son la densidad de carga libre ρ y la densidad de corriente \vec{J} , respectivamente. Con estas fuentes las ecuaciones de Maxwell para medios materiales se pueden escribir de la forma

$$\nabla \cdot \vec{D} = 4\pi\rho, \quad (8)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (9)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{J} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}, \quad (10)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{B}. \quad (11)$$

Este conjunto de ecuaciones (junto con las apropiadas condiciones de frontera y la conservación de energía y de carga) son suficientes para describir la evolución temporal y espacial de los campos electromagnéticos en el material.

Consideramos, por ejemplo, una fluctuación o perturbación en la distribución de carga en un material conductor isotrópico y homogéneo. Tomando la divergencia de (10),

$$\nabla \cdot (\nabla \times \vec{H}) = \frac{4\pi}{c} \nabla \cdot \vec{J} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \nabla \cdot \vec{D}, \quad (12)$$

y usando (8) y (7), obtenemos

$$0 = \frac{4\pi}{c} \sigma \nabla \cdot \vec{E} + \frac{1}{c} 4\pi \frac{\partial \rho}{\partial t}. \quad (13)$$

Utilizando $\vec{E} = \vec{D}/\varepsilon$ de la ecuación (7) y, una vez más, la ecuación (8) encontramos que

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon} \rho = 0. \quad (14)$$

Esta ecuación diferencial describe el reajuste de la densidad de carga después de una perturbación. La solución de esta ecuación diferencial es de la forma

$$\rho = \rho_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (15)$$

donde $\tau = \frac{\varepsilon}{4\pi\sigma}$ se conoce como el tiempo de relajación.

Vemos entonces que una fluctuación en densidad de carga decaerá exponencialmente en el tiempo. El tiempo de relajación es pequeño comparado con el periodo de la onda electromagnética incidente para medios con conductividad apreciable. Por ejemplo, para un metal como el cobre e iluminación con luz en la región visible del espectro, el periodo de la oscilación es del orden de 10^{-15} seg., mientras que $\frac{\tau}{\varepsilon}$ es del orden de 2×10^{-19} seg. Es por esto que en metales se supone que la densidad de carga ρ es uniforme y para cuerpos no cargados, es cero.

Para ondas monocromáticas podemos escribir el campo eléctrico en función de la posición \vec{r} y el tiempo t de la forma $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r})e^{-i\omega t}$, donde $\vec{E}(\vec{r})$ representa la amplitud compleja y ω es la frecuencia angular de la onda. Se pueden introducir dependencias

temporales más complicadas utilizando una superposición de campos armónicos. Con esta dependencia temporal tenemos que el operador $\partial/\partial t = -i\omega$ y las ecuaciones (10) y (11) se pueden reescribir como

$$\nabla \times \vec{H} + \frac{i\omega}{c} \left(\varepsilon + i \frac{4\pi\sigma}{\omega} \right) \vec{E} = 0, \quad (16)$$

$$\nabla \times \vec{E} - \frac{i\omega\mu}{c} H = 0. \quad (17)$$

Tomando el rotacional de (17), utilizando la ecuación (16) y tomando en cuenta que estamos suponiendo que $\rho = 0$, encontramos que \vec{E} satisface una ecuación de Helmholtz de la forma

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0, \quad (18)$$

donde $k^2 = \frac{\omega^2\mu}{c^2} \left(\varepsilon + i \frac{4\pi\sigma}{\omega} \right)$. Esta ecuación es formalmente idéntica a la que se encuentra para medios no conductores pero, en este caso, la constante dieléctrica es compleja, y está dada por

$$\epsilon(\omega) = \varepsilon - i \frac{4\pi\sigma}{\omega}. \quad (19)$$

Siguiendo la analogía con un medio no conductor, se tiene ahora un número de onda complejo. Introducimos también una velocidad de fase compleja y un índice de refracción complejo n_c , definidos por

$$v = \frac{c}{\sqrt{\mu\epsilon(\omega)}}, \quad n_c = \frac{c}{v} = \sqrt{\mu\epsilon(\omega)} = \frac{c}{\omega} k. \quad (20)$$

Es decir, que

$$n_c = n_r + in_i, \quad (21)$$

donde n_r y n_i son reales y n_i es llamado el índice de atenuación. Estas cantidades se pueden expresar en términos de las constantes del material ε , μ , y σ . Elevando al cuadrado la ecuación (21) y utilizando las ecuaciones (19) y (20), podemos escribir

$$n_r^2 - n_i^2 = \mu\varepsilon, \quad (22)$$

$$n_r n_i = -\frac{2\pi\mu\sigma}{\omega}, \quad (23)$$

de donde encontramos que

$$n_r^2 = \frac{\mu}{2} \left\{ \sqrt{\varepsilon^2 + \left(\frac{4\pi\sigma}{\omega}\right)^2} + \varepsilon \right\}, \quad (24)$$

$$n_i^2 = \frac{\mu}{2} \left\{ \sqrt{\varepsilon^2 + \left(\frac{4\pi\sigma}{\omega}\right)^2} - \varepsilon \right\}. \quad (25)$$

Para la mayoría de los metales σ es del orden de 10^{17}seg^{-1} , por lo que con una longitud de onda de $\lambda = 550\text{ nm}$, correspondiente a $\nu = 25 \times 10^{14}\text{seg}^{-1}$, se tiene que $\frac{\sigma}{2\nu} \sim 100$. Es decir que en las ecuaciones (24) y (25), ε es despreciable en comparación con este término.

Una solución simple de la ecuación (18) es una onda plana, cuya amplitud compleja es de la forma

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0 e^{ik(\vec{r}\cdot\hat{s})}, \quad (26)$$

donde \hat{s} representa un vector unitario en la dirección en la que viaja la onda. Sustituyendo k de la ecuación (20) encontramos que

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0 e^{-\frac{\omega}{c}n_i(\vec{r}\cdot\hat{s})} e^{i\frac{\omega}{c}n_r(\vec{r}\cdot\hat{s})}. \quad (27)$$

Como la densidad de energía de la onda es proporcional al promedio temporal de \vec{E}^2 , la densidad de energía decrece de acuerdo con la relación

$$W = W_0 e^{-\beta(\vec{r}\cdot\hat{s})}, \quad (28)$$

donde

$$\beta = \frac{2\omega}{c}n_i. \quad (29)$$

La constante β se conoce como el coeficiente de absorción.

Un conductor perfecto se caracteriza por tener una conductividad infinita ($\sigma \rightarrow \infty$) y no permitir la penetración de una onda electromagnética. Las superficies metálicas que tienen muy alta conductividad pueden servir como buenos espejos. En ellos, los electrones libres oscilan 180 grados fuera de fase a la dirección del campo eléctrico aplicado y, en consecuencia, poseen una constante dieléctrica negativa a frecuencias ópticas.

Hemos visto que la función dieléctrica está determinada por la tendencia de un material a polarizarse en presencia de un campo eléctrico externo, anulando parcialmente el campo interno del material. La respuesta de los metales a la radiación electromagnética está intrínsecamente relacionada con los electrones libres de conducción en el metal. Los electrones en la banda de valencia no intervienen en la conducción eléctrica. Para esto, se necesitan electrones en la banda de conducción. En consecuencia, para que un material sea buen conductor, debe haber poca o ninguna separación entre la banda de valencia y la banda de conducción, de manera que los electrones puedan saltar entre estas bandas. De lo contrario el material se comportará como un aislante. Aunque las propiedades ópticas de metales están determinadas principalmente por los electrones de conducción, las excitaciones interbanda, que se dan si la energía del fotón excede cierto valor, pueden aportar una respuesta óptica adicional.

2.2 La respuesta óptica de los metales

Un modelo simple para tratar de describir las propiedades ópticas de metales fue desarrollado por Drude en 1900. El modelo supone que el conductor contiene electrones libres e independientes, con un tiempo de relajación común. El análisis es similar al que se usa para modelar un gas ideal. Posteriormente, Sommerfeld incorporó correcciones

que provienen del principio de exclusión de Pauli, adoptando distribuciones de velocidad de Fermi-Dirac para estos electrones libres. Este modelo, llamado de electrones libres, fue posteriormente modificado para incluir correcciones debido a la estructura de bandas del material; las llamadas transiciones interbanda. El modelo es conocido como el modelo de electrones cuasi-libres o de Drude-Lorentz, pues fue desarrollado por Lorentz.

A pesar de estar basado en conceptos muy simples, este modelo describe con éxito la respuesta electromagnética de varios metales en el infrarrojo. A frecuencias ópticas ya no es tan bueno, debido a la presencia de transiciones interbandas. Como veremos en la última sección de este capítulo, la constante dieléctrica calculada con base en la forma dada por el modelo de Lorentz, puede ajustar bastante bien los datos experimentales de las constantes dieléctricas del oro y de la plata en el visible.

Como punto de partida, en la siguiente subsección presentamos una revisión del modelo de Drude.

2.2.1 Modelo de Drude-Sommerfeld

La teoría trata un metal como un medio conductor continuo caracterizado por su constante dieléctrica $\epsilon(\omega)$, permeabilidad magnética μ y conductividad eléctrica σ . La idea básica para esta teoría es considerar que se tiene un gas de electrones. Los electrones se mueven libremente entre colisiones con centros de colisión independientes y no especificados (pueden ser iones, otros electrones, defectos, fonones, etc). Estas colisiones ocurren con una tasa promedio Γ . Cada colisión da lugar a una pérdida completa de la información direccional, de manera que el movimiento de los electrones sufre un redireccionamiento al azar después del evento. El efecto promedio de estas colisiones es equivalente a tener una fuerza de amortiguamiento proporcional y opuesta a la veloci-

dad de los electrones. La ecuación de movimiento de un electrón con carga e y masa m_e bajo la influencia de un campo eléctrico externo \vec{E} que se adopta con este modelo es

$$m_e \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = e \vec{E}. \quad (30)$$

Para entender el significado de la constante de amortiguamiento Γ consideremos primero el caso en el que no hay campo externo. Tenemos entonces la siguiente ecuación diferencial para la velocidad

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \Gamma \vec{v} = 0, \quad (31)$$

con solución

$$\vec{v} = \vec{v}_0 e^{-\Gamma t}. \quad (32)$$

Vemos que en este caso el electrón comienza con una velocidad \vec{v}_0 que disminuye de forma exponencial con una constante de decaimiento Γ . El tiempo $\tau = \frac{1}{\Gamma}$ es el tiempo de decaimiento.

En presencia de un campo externo los electrones son acelerados entre colisiones, lo que ocasiona un movimiento de deriva de los electrones libres. Suponiendo el caso de un solo electrón bajo la influencia de un campo eléctrico externo de la forma $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ se tiene la ecuación de movimiento

$$m_e \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = e \vec{E}_0 e^{-i\omega t}. \quad (33)$$

La solución de esta ecuación diferencial es

$$\vec{r}(t) = -\frac{e}{m_e(\omega^2 + i\Gamma\omega)} \vec{E}(t). \quad (34)$$

El momento dipolar se puede entonces calcular de la ecuación (1). Si hay N electrones por unidad de volumen, entonces la polarización total \vec{P} es

$$\vec{P} = N \vec{p} = -\frac{Ne^2}{m_e(\omega^2 + i\Gamma\omega)} \vec{E}. \quad (35)$$

Tomando en cuenta las ecuaciones (2) y (5) tenemos entonces que

$$\epsilon_{Drude}(\omega) = 1 - \frac{4\pi N e^2}{m_e(\omega^2 + i\Gamma\omega)}, \quad (36)$$

que se puede escribir como

$$\epsilon_{Drude}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega}, \quad (37)$$

donde ω_p representa la frecuencia de plasma, definida en este modelo por la relación

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m_e}. \quad (38)$$

Para $\omega \gg \Gamma$ las partes real e imaginaria de $\epsilon(\omega)$ se pueden escribir como

$$\epsilon_r(\omega) \cong 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad \epsilon_i(\omega) \cong 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^3}\Gamma. \quad (39)$$

La primera relación ilustra el hecho de que cuando la frecuencia ω es igual a la frecuencia de plasma ω_p , $\epsilon_r(\omega) = 0$.

Este modelo da buenos resultados para describir las propiedades ópticas de algunos metales en el infrarrojo. En particular, esto es cierto para los metales alcalinos, como el Sodio y el Potasio. Estos metales que están situados en el grupo uno de la tabla periódica, son conocidos como metales de electrón libre, pues la mayoría de las propiedades electrónicas y ópticas son debidas solamente a sus electrones de conducción. El modelo también funciona bien con algunos algunos metales nobles en ciertos rangos de frecuencia.

2.2.2 Transiciones interbanda

Los metales nobles tienen completamente llena las bandas de valencia y parcialmente llenas las bandas de conducción. Por ejemplo el cobre, la plata y el oro tienen completamente llenas las capas $3d$, $4d$ y $5d$, respectivamente, y tienen solo un electrón en las

bandas 4s, 5s y 6s. Hay una región intermedia, entre las transiciones puras de Drude, que relacionan a los electrones de conducción de la última capa d y las contribuciones de las transiciones interbandas que se pueden dar en los electrones s más unidos al núcleo. Los electrones que dan lugar a transiciones interbanda añaden una contribución a la susceptibilidad compleja, tomando la parte imaginaria una mayor importancia en la respuesta del metal.

Esto se debe a que los fotones con energías más altas, pueden causar la excitación de electrones de bandas internas. En el caso de metales en los que sus capas electrónicas no están llenas, es posible excitar electrones ligados al núcleo a niveles con espacios vacíos.

En un contexto clásico, esta transición se puede describir a través de una modificación a la ecuación de movimiento de los electrones. Para un electrón ligado tenemos que

$$m_e \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + m_e \gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} + m_e \omega_0^2 \vec{r} = e \vec{E}_0 e^{-i\omega t}, \quad (40)$$

donde γ es una constante de amortiguamiento fenomenológica, que se debe tanto a fuerzas de reacción de radiación, como a otros aspectos. De la solución de la ecuación (40) y siguiendo un procedimiento similar al de la sección anterior, encontramos que

$$\epsilon_{Interbanda}(\omega) = 1 + \frac{\kappa^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega}, \quad (41)$$

donde $\kappa = \sqrt{4\pi\tilde{n}e^2/m_e}$ y \tilde{n} es la densidad de electrones ligados. Separando las partes real e imaginaria de la ecuación (41)

$$\epsilon_{Interbanda}(\omega) = 1 + \frac{\kappa^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} + i \frac{\gamma\kappa^2\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}. \quad (42)$$

Esta respuesta óptica no tiene el mismo significado que el gas de electrones ya que no se debe a los electrones que se mueven libremente por el sólido, sino a los electrones

ligados. Este modelo clásico permite ajustar la respuesta del material, aun en casos en los que aparecen varias resonancias, considerando constantes de resorte distintas.

2.2.3 Ajustes a valores experimentales

Con el modelo de Drude-Lorentz es posible ajustar a los datos experimentales medidos por Johnson y Christy [1972], tomando en cuenta la aportación de electrones libres junto con las transiciones interbanda a la función dieléctrica. Es decir que

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{Drude}(\omega) + \epsilon_{Interbanda}(\omega). \quad (43)$$

Para el caso de la plata se utilizó una función dieléctrica de la forma [Rakic *et al.*, 1998]

$$\epsilon_{Ag}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} + \sum_{j=1,4} \frac{f_j \kappa_j^2}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\omega\gamma_j}. \quad (44)$$

Los primeros dos términos representan el modelo del electrón libre, mientras que los de la sumatoria representan las correcciones debidas a la contribución de electrones cercanos al núcleo. En nuestro caso, se consideran cuatro oscilaciones interbanda. Los datos utilizados para nuestro ajuste son los reportados por Rakic *et al.* [1998] con un par de modificaciones. Las constantes utilizadas se muestran en la tabla 1 y el comportamiento de la función dieléctrica en función de la longitud de onda se muestra en la figura 1, junto con los resultados del modelo de Drude y los resultados experimentales de Johnson y Christy [1972].

Las propiedades ópticas del oro son más difíciles de modelar analíticamente en la región del visible. Esto se debe a que las contribuciones interbanda son más importantes. En particular hay transiciones importantes a las longitudes de onda de 470 nm y 330 nm. Estas deben ser incluidas en cualquier modelo realista de la respuesta óptica del material. Tomando como referencia el artículo de Etchegoin *et al.* [2006], realizamos

Tabla 1. Parámetros utilizados para ajustar la función dieléctrica de plata con el modelo de Drude-Lorentz.

Parámetro	Valor [eV/ \hbar]
ω_p	9.04
Γ	0.02125
f_1	0.09
γ_1	0.452
κ_1	4.281
f_2	0.011
γ_2	0.065
κ_2	8.185
f_3	0.84
γ_3	0.916
κ_3	9.083
f_4	5.646
γ_4	2.419
κ_4	20.29

un ajuste a los datos experimentales de la función dieléctrica del oro, con base en la expresión

$$\epsilon_{Au}(\lambda) = \epsilon_\infty - \frac{1}{\lambda_p^2 (1/\lambda^2 + i/\xi_p \lambda)} + \sum_{j=1,2} \frac{A_j}{\lambda_j} \left[\frac{e^{i\phi_j}}{(1/\lambda_j - 1/\lambda - i/\xi_j)} + \frac{e^{-i\phi_j}}{(1/\lambda_j + 1/\lambda + i/\xi_j)} \right] \quad (45)$$

donde $\lambda_j = 2\pi c/\gamma_j$, $\lambda_p = 2\pi c/\omega_p$ es la longitud de onda de plasma, $\xi_p = 2\pi c/\gamma_p$ es la constante de amortiguamiento a la frecuencia de plasma, $\lambda_j = 2\pi c/\kappa_j$ son las longitudes de onda de las transiciones interbanda, $\xi_j = 2\pi c/\gamma_j$ son las constantes de

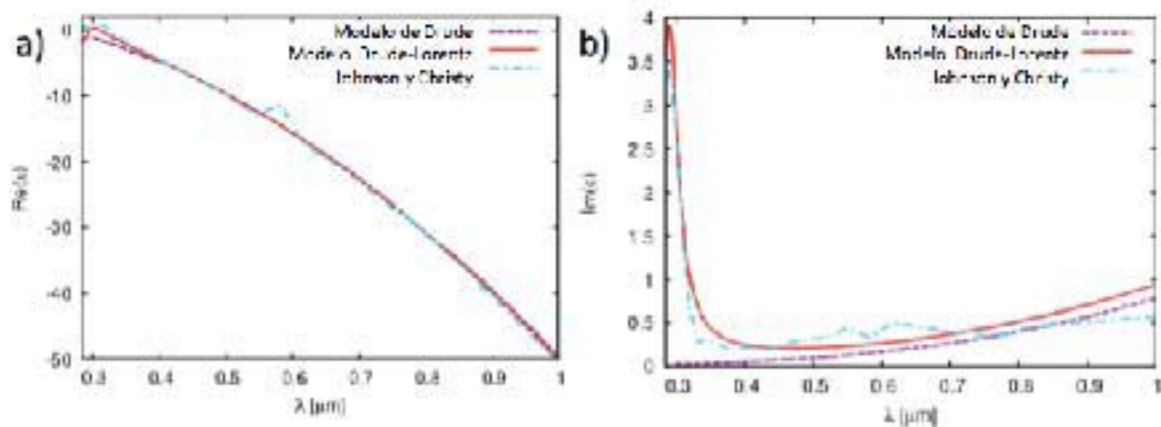


Figura 1. Ajustes de los modelos de Drude y Drude-Lorentz (ecuación (44)) a la función dieléctrica de la plata. (a) Partes real e (b) imaginaria de la función dieléctrica. Se presentan también curvas con los datos experimentales de Johnson y Christy [1972].

amortiguamiento de estas transiciones y $A_j = C_j/\kappa_j$ son parámetros adimensionales que representan puntos de amplitud críticos. La primera línea de la expresión (45) representa al contribución del modelo de Drude, mientras que la segunda toma en cuenta las dos transiciones interbanda. Como se explica con detalle en el artículo de Etchegoin *et al.* [2006] esta expresión difiere un poco de un modelo de Lorentz puro. Para el ajuste, se utilizaron los parámetros mostrados en la tabla 2. El comportamiento de la función dieléctrica en función de la longitud de onda se ilustra en la figura 2, donde también se muestran resultados de la teoría de Drude, así como los resultados experimentales de Johnson y Christy [1972].

Los ajustes a los datos experimentales de Johnson y Christy [1972] presentados en esta sección son los que utilizaremos a lo largo de la tesis para los cálculos espectrales de esparcimiento por partículas de oro y plata.

Tabla 2. Parámetros utilizados para ajustar la función dieléctrica del oro con base en la ecuación (45)

Parámetro	Dato
ε_{∞}	1.54
λ_p	143 nm
ξ_p	14500 nm
A_1	1.2755
λ_1	470 nm
ξ_1	1900 nm
A_2	1.1
λ_2	325 nm
ξ_2	1060 nm

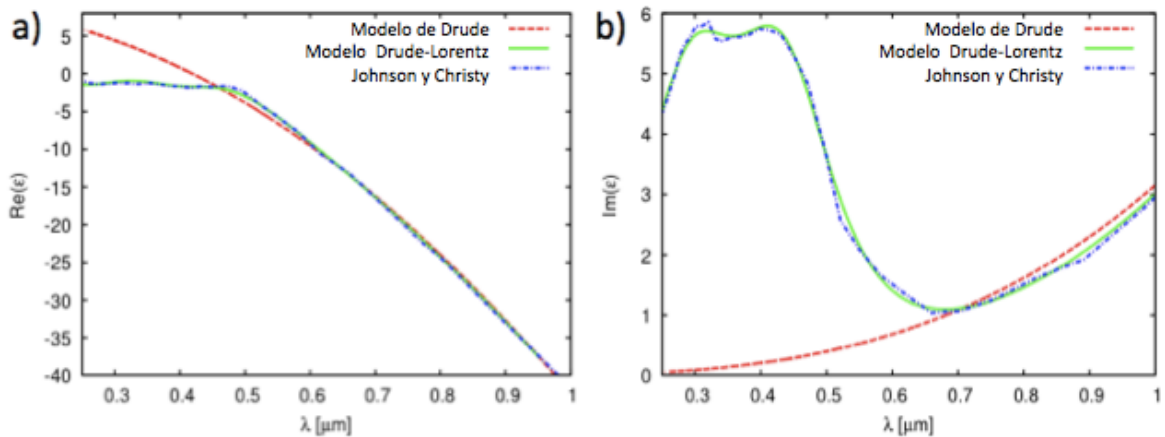


Figura 2. Ajustes de los modelos de Drude y de Etchegoin *et al.* [2006] a la función dieléctrica del oro. (a) Partes real e (b) imaginaria de la función dieléctrica. Se presentan también curvas con los datos experimentales de Johnson y Christy [1972].

Capítulo 3

Esparcimiento por partículas esféricas

En el capítulo anterior vimos que los metales exhiben características ópticas particulares debido a su alta conductividad. Si, además, el metal está confinado en tres dimensiones, la respuesta del sistema bajo la influencia de campos electromagnéticos exhibe características interesantes de absorción y esparcimiento. En la región del espectro electromagnético de frecuencias visibles, la penetración de la onda electromagnética en metales juega un papel importante en el caso de partículas más pequeñas que la longitud de la onda incidente. En tal situación, el campo puede atravesar por completo la partícula, influyendo en el movimiento de las cargas dentro de ella. Para nuestro estudio de plasmones localizados es de gran importancia entender los conceptos y la teoría de esparcimiento por partículas pequeñas.

En la primera sección de este capítulo describimos las definiciones generales de la teoría de esparcimiento por partículas. Después, nos enfocamos en la solución del problema para esferas de un material homogéneo e isotrópico. Dicha solución está dada por la teoría de Mie [Mie, 1908], que estudiamos ampliamente en este capítulo. Enfocamos posteriormente nuestra atención al caso límite de esta solución general para partículas muy pequeñas comparadas con la longitud de onda de la luz incidente. En este límite resulta importante analizar la llamada solución cuasiestática, pues nos da elementos importantes para la discusión del origen físico de las resonancias plasmónicas. Estas dos teorías coinciden en el límite de partículas muy pequeñas comparadas con la longitud de onda. Para el visible se trata de un régimen en el que las partículas son a

lo más de unos 20 nm de diámetro.

Finalmente, en este capítulo también presentamos cálculos basados en la teoría de Mie, materializada en los algoritmos de Wiscombe [1980] y Bohren y Huffman [1983]. Exploramos la dependencia de las resonancias de plasmón de superficie localizado en el tamaño, composición y el medio que envuelve la esfera.

Posiblemente, el primer trabajo sobre las propiedades ópticas de partículas metálicas fue realizado por Garnett [1904], quien consideró el paso de la luz a través de un medio dieléctrico que contenía esferas metálicas muy pequeñas con una densidad alta. Con la ayuda de la fórmula de Lorentz-Lorenz, también llamada ecuación de Clausius-Mossotti, Maxwell Garnett mostró que tal sistema era ópticamente equivalente a un medio homogéneo cuyo índice de refracción complejo estaba relacionado con el índice de refracción de las esferas metálicas. En un artículo publicado en 1908, Gustav Mie, motivado por explicar los fenómenos que daban lugar a los colores bien definidos que exhiben las suspensiones con partículas metálicas, obtuvo una solución rigurosa para la difracción de una onda plana monocromática por una esfera homogénea de cualquier diámetro y material, situada en un medio homogéneo. Una solución equivalente del mismo problema fue publicada poco tiempo después por Debye [1909] en un artículo en el que estudiaba la fuerza mecánica ejercida por la luz sobre una esfera conductora.

Después de más de un siglo, el problema de la interacción de luz con partículas ha tomado aún más importancia por sus múltiples aplicaciones en diferentes áreas de la ciencia y la tecnología. Por citar algunos ejemplos de aplicaciones e ilustrar lo variado de ellas, mencionamos los estudios de las propiedades de absorción y esparcimiento de luz por polvo atmosférico y partículas interestelares, la teoría del arcoiris, la corona solar y las propiedades ópticas de las nubes y la niebla.

3.1 Amplitud de esparcimiento

Si un obstáculo, que podría ser un electrón, un átomo, una molécula, o una partícula, es iluminado por radiación electromagnética, las cargas eléctricas en el obstáculo estarán bajo la influencia del campo eléctrico incidente. Este campo, polariza el material e induce oscilaciones de los electrones. Las cargas eléctricas aceleradas radián energía electromagnética en muchas direcciones, produciendo la radiación secundaria o reradiación que llamamos esparcimiento. En el medio externo a la partícula, esta onda reradiada puede interferir con la onda electromagnética incidente. A su vez, las cargas excitadas transforman parte de la energía electromagnética incidente en otro tipo de energía, la cual se queda en el obstáculo que esparce (como energía térmica). Este proceso se llama absorción. El campo resultante en cualquier punto externo a la partícula es la suma de los campos primarios y secundarios, es decir el incidente y el reradiado o esparcido,

$$\vec{E} = \vec{E}_{in} + \vec{E}_{sca}. \quad (46)$$

Los dos procesos, tanto el de esparcimiento como el de absorción, remueven energía del haz de luz incidente, atenuándolo. A esta atenuación se le llama extinción y se puede medir comparando directamente el haz que atraviesa un medio transparente con el que atraviesa el medio con la partícula o partículas. En este contexto decimos que la extinción es la atenuación de la onda electromagnética por esparcimiento y absorción al atravesar un medio con partículas.

En el dominio de la óptica lineal la intensidad del campo esparcido por una partícula de forma y composición arbitrarias es una función lineal de la intensidad del campo que incide en la partícula. También existe una relación lineal entre las amplitudes.

Consideramos una partícula de tamaño, forma y propiedades ópticas específicas, ilu-

minada por una onda electromagnética (ver figura 3). Desde el punto de vista teórico, nuestro problema es determinar el campo electromagnético en cualquier punto del espacio e incluso dentro de la partícula.

Especificamos ahora el sistema de referencia para el problema que tratamos en esta sección, colocando la partícula en el origen del sistema cartesiano que se ilustra en la figura 3. Consideramos que el campo incidente sobre la partícula es una onda plana monocromática que viaja en la dirección del eje z . Nos referiremos a esta dirección de propagación como hacia adelante. Cualquier punto de la partícula se puede escoger como el origen O de coordenadas, pero para partículas esféricas es conveniente escoger el origen como el centro de la partícula. En coordenadas cartesianas los vectores base ortonormales $\hat{e}_x, \hat{e}_y, \hat{e}_z$, están en la dirección positiva de los ejes x, y, z , respectivamente. La dirección de esparcimiento \hat{e}_r y la dirección hacia adelante \hat{e}_z definen el llamado plano de esparcimiento. El plano de esparcimiento se puede especificar de manera única por el ángulo azimutal ϕ , excepto cuando \hat{e}_r es paralelo al eje z , pues el eje z está contenido en cualquier plano de esparcimiento.

Los campos eléctrico y magnético incidentes están dados por

$$\vec{E}_{in}(\vec{r}, t) = E_{in}(\vec{r})e^{-i\omega t} = \vec{E}_0 e^{(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - i\omega t)}, \quad (47)$$

$$\vec{H}_{in}(\vec{r}, t) = \vec{H}_{in}(\vec{r})e^{-i\omega t} = \vec{H}_0 e^{(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - i\omega t)}, \quad (48)$$

donde $\vec{E}_{in}(\vec{r})$ y $\vec{H}_{in}(\vec{r})$ representan las amplitudes complejas de los campos eléctricos y magnéticos incidentes. Como ya hemos mencionado, suponemos que \vec{k}_0 está en la dirección del eje z y que $k = \left| \vec{k}_0 \right| = \frac{2\pi n_2}{\lambda}$ es el número de onda de la onda incidente en el medio 2, con índice de refracción n_2 .

Denotando el campo dentro de la partícula por (\vec{E}_1, \vec{H}_1) , el campo en el medio que rodea a la partícula (\vec{E}_2, \vec{H}_2) es la superposición del campo incidente $(\vec{E}_{in}, \vec{H}_{in})$ y

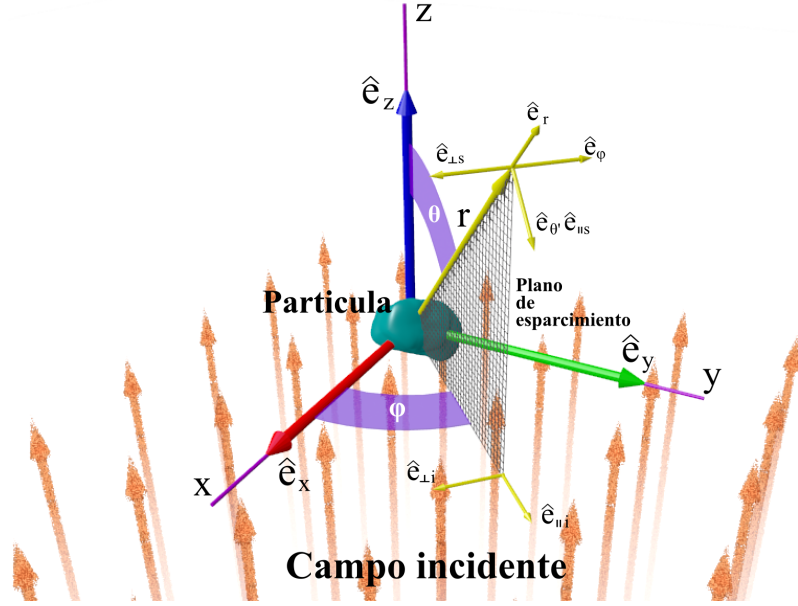


Figura 3. Sistema de referencia utilizado en esta sección, se muestra el plano de espárcimiento y el campo incidente en la dirección z .

el campo esparcido $(\vec{E}_{sca}, \vec{H}_{sca})$. Es decir que $\vec{E}_2 = \vec{E}_{in} + \vec{E}_{sca}$ y $\vec{H}_2 = \vec{H}_{in} + \vec{H}_{sca}$. Suponemos además que en la región de interés no hay fuentes de campo, de manera que las amplitudes complejas satisfacen ecuaciones de Helmholtz homogéneas.

Es conveniente expresar la amplitud compleja del campo eléctrico de la onda incidente $\vec{E}_{in}(\vec{r})$, que por la transversalidad del campo debe estar sobre el plano xy , en términos de sus componentes paralela ($E_{\parallel in}$) y perpendicular ($E_{\perp in}$) al plano de espárcimiento, de la forma

$$\vec{E}_{in} = (E_{0\parallel} \hat{e}_{\parallel in} + E_{0\perp} \hat{e}_{\perp in}) \exp(ik_0 z) = E_{\parallel in} \hat{e}_{\parallel in} + E_{\perp in} \hat{e}_{\perp in}. \quad (49)$$

Los vectores $\hat{e}_{\parallel in}$ y $\hat{e}_{\perp in}$ se pueden expresar en términos de los vectores de la base cartesiana como $\hat{e}_{\parallel in} = \cos \phi \hat{e}_x + \sin \phi \hat{e}_y$ y $\hat{e}_{\perp in} = \sin \phi \hat{e}_x - \cos \phi \hat{e}_y$, teniéndose además que $\hat{e}_{\perp in} \times \hat{e}_{\parallel in} = \hat{e}_z$. También tenemos que $\hat{e}_{\perp in} = -\hat{e}_\phi$ y $\hat{e}_{\parallel in} = \sin \theta \hat{e}_r + \cos \theta \hat{e}_\theta$, donde $\hat{e}_r, \hat{e}_\theta, \hat{e}_\phi$ son los vectores base ortonormales asociados al sistema de las coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) . Denotando las componentes x y y del campo incidente por E_{xin} y

E_{yin} , tenemos que

$$E_{iin} = \cos \phi E_{xin} + \text{sen } \phi E_{yin}, \quad (50)$$

$$E_{\perp in} = \text{sen } \phi E_{xin} - \cos \phi E_{yin}. \quad (51)$$

A distancias grandes del origen ($kr \gg 1$), en la región de campo lejano, el campo eléctrico esparcido \vec{E}_{sca} es aproximadamente transversal (es decir que $\hat{e}_r \cdot \vec{E}_{sca} \simeq 0$) y tiene la forma asintótica

$$\vec{E}_{sca} \sim \frac{e^{ikr}}{-ikr} \vec{A}, \quad kr \gg 1, \quad (52)$$

donde $\hat{e}_r \cdot \vec{A} = 0$. El campo esparcido en la región de campo lejano se puede escribir de forma genérica como

$$\vec{E}_{sca} = E_{\parallel sca} \hat{e}_{\parallel sca} + E_{\perp sca} \hat{e}_{\perp sca}, \quad (53)$$

donde los vectores unitarios $\hat{e}_{\perp sca} = -\hat{e}_\phi$ y $\hat{e}_{\parallel sca} = \hat{e}_\theta$, que son perpendiculares y paralelos al plano de esparcimiento se ilustran también en la figura 3. Se tiene además que $\hat{e}_{\perp sca} \times \hat{e}_{\parallel sca} = \hat{e}_r$. Vale la pena recalcar que \vec{E}_{sca} y \vec{E}_{in} están definidos en términos de conjuntos de vectores base distintos

Como ya hemos mencionado, la amplitud del campo esparcido por una partícula de forma y composición arbitrarias es una función lineal de la amplitud del campo que incide en la partícula. Es conveniente escribir la relación entre los campos incidente y esparcido de la forma [Bohren y Huffman, 1983]

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel sca} \\ E_{\perp sca} \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{iin} \\ E_{\perp in} \end{pmatrix}, \quad (54)$$

donde los elementos $S_j(\theta, \phi)$ ($j = 1, 2, 3, 4$) de la matriz de amplitud de esparcimiento dependen, en general, del ángulo de esparcimiento θ y del ángulo azimutal ϕ . El esparcimiento en cualquier dirección está descrita por estas cuatro funciones. Depend-

endo de la simetría del sistema, algunos de los elementos de esta matriz pueden ser cero.

Ángulos cercanos a cero grados indican que la luz es esparcida cerca de la dirección de incidencia. Esto es lo que antes mencionamos como dirección hacia adelante. Ángulos cercanos a 180 grados, indican que la luz es esparcida hacia atrás, o hacia la fuente. Esto es lo que se conoce como esparcimiento hacia atrás.

3.1.1 Secciones transversales

En general, el flujo de energía electromagnética que se propaga a través de un medio arbitrario está dado por el vector de Poynting $\vec{S}_r = \frac{c}{4\pi}(\vec{E}_r \times \vec{H}_r)$, donde $\vec{E}_r = \Re \left\{ \vec{E}(\vec{r})e^{-i\omega t} \right\}$ y $\vec{H}_r = \Re \left\{ \vec{H}(\vec{r})e^{-i\omega t} \right\}$ representan los campos reales y $\vec{E}(\vec{r})$ y $\vec{H}(\vec{r})$ son amplitudes complejas. La magnitud de este vector tiene dimensiones de [energía/área \times tiempo]. En términos de las amplitudes complejas, el vector de Poynting promediado en el tiempo está dado por

$$\vec{S} = \frac{c}{8\pi} \Re \left\{ \vec{E} \times \vec{H}^* \right\}. \quad (55)$$

Una vez que se tienen los campos electromagnéticos dentro y fuera de la partícula, se puede determinar el vector de Poynting en cualquier punto.

En la región 2, fuera de la partícula, el campo es la interferencia entre el campo incidente y el campo esparcido de modo que $\vec{E}_2 = \vec{E}_{in} + \vec{E}_{sca}$ y $\vec{H}_2 = \vec{H}_{in} + \vec{H}_{sca}$. El promedio temporal del vector de Poynting \vec{S} en cualquier punto en el medio que rodea a la partícula puede escribirse entonces como

$$\vec{S} = \frac{c}{8\pi} \Re \left\{ (\vec{E}_{in} + \vec{E}_{sca}) \times (\vec{H}_{in}^* + \vec{H}_{sca}^*) \right\} \quad (56)$$

$$\vec{S} = \vec{S}_{in} + \vec{S}_{sca} + \vec{S}_{ext}, \quad (57)$$

donde el vector de Poynting \vec{S}_{in} asociado con la onda incidente, está dado por

$$\vec{S}_{in} = \frac{c}{8\pi} \Re \left\{ \vec{E}_{in} \times \vec{H}_{in}^* \right\}, \quad (58)$$

mientras que el vector de Poynting \vec{S}_{sca} del campo esparcido está dado por

$$\vec{S}_{sca} = \frac{c}{8\pi} \Re \left\{ \vec{E}_{sca} \times \vec{H}_{sca}^* \right\}, \quad (59)$$

y \vec{S}_{ext} es un término que se interpreta como debido a la interacción entre la onda incidente y la esparcida. Es decir, que se trata de un término de interferencia entre dos estos campos. Tenemos entonces que

$$\vec{S}_{ext} = \frac{c}{8\pi} \Re \left\{ \vec{E}_{in} \times \vec{H}_{sca}^* + \vec{E}_{sca} \times \vec{H}_{in}^* \right\}. \quad (60)$$

La potencia neta (la que entra y la que sale) con la que la energía electromagnética atraviesa la esfera imaginaria hacia adentro es

$$W_{abs} = - \int_A \vec{S} \cdot \hat{e}_r dA, \quad (61)$$

donde \hat{e}_r es el vector normal que apunta hacia afuera de la superficie esférica imaginaria. En nuestro caso, la partícula absorbe parte de la energía incidente y $W_{abs} > 0$. Considerando que \vec{S} es la suma de tres términos, podemos escribir que

$$W_{abs} = W_{in} - W_{sca} + W_{ext}, \quad (62)$$

donde

$$W_{in} = - \int_A \vec{S}_{in} \cdot \hat{e}_r dA, \quad (63)$$

$$W_{sca} = \int_A \vec{S}_{sca} \cdot \hat{e}_r dA, \quad (64)$$

$$W_{ext} = - \int_A \vec{S}_{ext} \cdot \hat{e}_r dA. \quad (65)$$

El término W_{in} desaparece para un medio no absorbente, W_{sca} es la razón a la cual la energía esparcida atraviesa la superficie A y W_{ext} es la suma de la potencia absorbida y la potencia esparcida

$$W_{ext} = W_{abs} + W_{sca}. \quad (66)$$

Por conveniencia tomamos el campo eléctrico incidente $\vec{E}_{in} = E_{in}\hat{e}_x$, como un campo linealmente polarizado en la dirección x . Debido a que el medio donde está la partícula no es absorbente, W_{abs} es independiente del radio r de la esfera imaginaria. Escogemos entonces r lo suficientemente grande como para estar en la región de campo lejano. En esta zona tenemos que

$$\vec{E}_{sca} \sim \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \vec{X} E_0, \quad (67)$$

$$\vec{H}_{sca} = \hat{e}_r \times \vec{E}_{sca}, \quad (68)$$

donde $\hat{e}_r \cdot \vec{X} = 0$. El vector \vec{X} se relaciona con los elementos S_j de la matriz de amplitud de esparcimiento de la forma

$$\vec{X} = (S_2 \cos \phi + S_3 \sin \phi) \hat{e}_{\parallel sca} + (S_4 \cos \phi + S_1 \sin \phi) \hat{e}_{\perp sca}. \quad (69)$$

.

La potencia que se perdió en la interacción de la luz con la partícula se puede calcular por medio del teorema óptico. En el límite cuando $kr \rightarrow \infty$ tenemos [Bohren y Huffman, 1983]

$$W_{ext} = I_{in} \frac{4\pi}{k^2} \Re \left\{ \left(\vec{X}(\theta = 0) \cdot \hat{e}_x \right) \right\}. \quad (70)$$

Dividiendo esta potencia entre la irradiancia incidente, definimos la sección transversal de extinción como

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_{in}} = \frac{4\pi}{k^2} \Re \left\{ \left(\vec{X}(\theta = 0) \cdot \hat{e}_x \right) \right\}. \quad (71)$$

De la ecuación (66), vemos que la sección transversal de extinción tiene dos contribuciones, que son la sección transversal de absorción y la sección transversal de esparcimiento, de modo que

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca}, \quad (72)$$

donde

$$C_{abs} = \frac{W_{abs}}{I_{in}}, \quad C_{sca} = \frac{W_{sca}}{I_{in}}. \quad (73)$$

Para unas condiciones de iluminación dadas, las secciones transversales representan propiedades ópticas de la partícula. La potencia absorbida, por ejemplo, se obtiene multiplicando la irradiancia incidente por la sección transversal de absorción. Para una orientación de la partícula y una dirección de incidencia, la partícula presenta una sección transversal geométrica G bien definida. Por ejemplo, para una esfera de radio a , $G = \pi a^2$. Las cantidades adimensionales

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{G}, \quad Q_{sca} = \frac{C_{sca}}{G}, \quad Q_{abs} = \frac{C_{abs}}{G}. \quad (74)$$

se conocen como los factores de eficiencia para la extinción, el esparcimiento y la absorción. En general, estos factores dependen de la orientación de la partícula con respecto al haz incidente, así como del estado de polarización y la longitud de la onda incidente. También dependen del tamaño, el material de la partícula y el medio en el que está embebida. De la ecuación (72) tenemos también que

$$Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{sca}. \quad (75)$$

Vale la pena recalcar que las eficiencias de extinción no tienen como máximo la unidad. Esto no quiere decir que no se conserve la energía, sino que la partícula puede tener influencia sobre una zona mucho mayor que su sección transversal geométrica. La eficiencia de extinción nos da información sobre las pérdidas que sufre un haz de luz

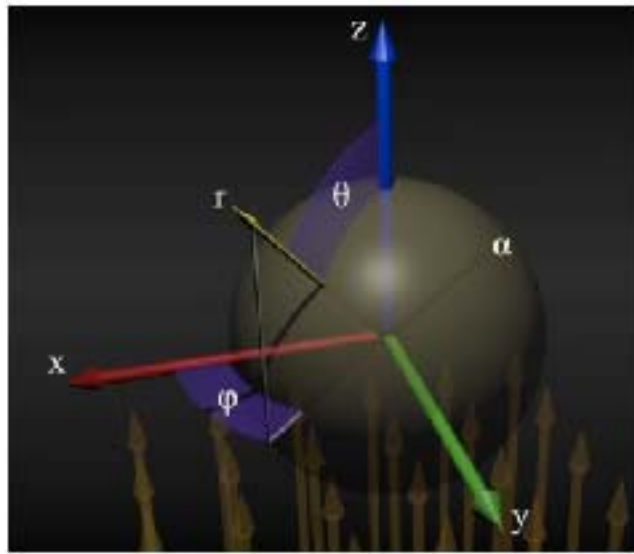


Figura 4. Marco de referencia utilizado para los cálculos de esparcimiento de luz por una esfera. Se muestra el campo incidente en la dirección del eje z .

en la dirección original de incidencia. Esta eficiencia es una de las propiedades más importantes para nuestro estudio.

3.2 Teoría de Mie

En esta sección presentamos la teoría de Mie [Mie, 1908] para resolver el problema de la interacción de una onda monocromática plana con una partícula esférica homogénea e isotrópica siguiendo el tratamiento presentado por Bohren y Huffman [1983]. Posteriormente, presentamos algunos resultados que ilustran fenómenos importantes para nuestro trabajo.

Como en la sección anterior, suponemos que la partícula es iluminada con una onda plana monocromática linealmente polarizada que viaja en la dirección del eje z . El medio en el que está embebida la esfera es homogéneo, isotrópico y no absorbente, además de libre de fuentes. Suponemos que los campos tienen una dependencia temporal de la forma $e^{-i\omega t}$, pero suprimimos esta dependencia de la notación. Las amplitudes

complejas de los campos deben satisfacer ecuaciones de Helmholtz, tanto dentro como fuera de la esfera:

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0, \quad \nabla^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0, \quad (76)$$

donde $k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \mu \epsilon(\omega)$. Debido a la simetría de la partícula, es conveniente utilizar un sistema de coordenadas esféricas polares, por lo que es necesario considerar la ecuación de Helmholtz en coordenadas esféricas.

Suponemos ahora que dada una función escalar arbitraria ψ y un vector constante arbitrario \vec{b} podemos construir una función vectorial \vec{M} tal que

$$\vec{M} = \nabla \times (\vec{b}\psi). \quad (77)$$

Ya que la divergencia de cualquier producto cruz es nula, si aplicamos la divergencia a la ecuación anterior tenemos que

$$\nabla \cdot \vec{M} = 0. \quad (78)$$

Usando las identidades vectoriales

$$\nabla \times (\vec{A} \times \vec{B}) = \vec{A}(\nabla \cdot \vec{B}) - \vec{B}(\nabla \cdot \vec{A}) + (\vec{B} \cdot \nabla)\vec{A} - (\vec{A} \cdot \nabla)\vec{B}, \quad (79)$$

y

$$\nabla(\vec{A} \cdot \vec{B}) = \vec{A} \times (\nabla \times \vec{B}) + \vec{B} \times (\nabla \times \vec{A}) + (\vec{B} \cdot \nabla)\vec{A} + (\vec{A} \cdot \nabla)\vec{B}, \quad (80)$$

se puede mostrar que

$$\nabla^2 \vec{M} + k^2 \vec{M} = \nabla \times \left[\vec{b}(\nabla^2 \psi + k^2 \psi) \right]. \quad (81)$$

Vemos que \vec{M} satisface una ecuación de onda vectorial si, a su vez, ψ es una solución de la ecuación de onda escalar

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0. \quad (82)$$

También podemos escribir $\vec{M} = -\vec{b} \times \nabla\psi$, lo cual muestra que \vec{M} es perpendicular a \vec{b} , y podemos construir otra función vectorial

$$\vec{N} = \frac{\nabla \times \vec{M}}{k}, \quad (83)$$

con divergencia cero, que también satisface la ecuación vectorial

$$\nabla^2 \vec{N} + k^2 \vec{N} = 0. \quad (84)$$

Se puede también mostrar que se cumple que $\nabla \times \vec{N} = k\vec{M}$.

Los campos vectoriales \vec{M} y \vec{N} tienen todas las propiedades requeridas de los campos electromagnéticos, satisfacen la ecuación de onda, su divergencia es cero, y el rotacional de \vec{M} es proporcional a \vec{N} y el rotacional de \vec{N} es proporcional a \vec{M} . Esto es, el problema de encontrar soluciones a las ecuaciones de los campos se reduce al problema comparativamente simple de encontrar una solución de la ecuación de onda escalar. La función escalar ψ será llamada la función generatriz de los vectores armónicos \vec{M} y \vec{N} . En este contexto, el vector constante \vec{b} es el llamado vector piloto o vector guía. Haciendo referencia una vez más a la figura 4, consideramos los ejes de coordenadas (x, y, z) . El radio vector del punto (x, y, z) se denota por \vec{r} . El ángulo formado por \vec{r} y el eje z es θ y el ángulo de la proyección de \vec{r} en el plano (x, y) con el eje x es ϕ . Con esto, las coordenadas polares del punto son (r, θ, ϕ) .

Dada la simetría del problema, escogemos funciones ψ que satisfacen la ecuación de onda escalar en coordenadas esféricas polares. La elección del vector piloto no es tan obvia, pero si tomamos

$$\vec{M} = \nabla \times (\vec{r}\psi), \quad (85)$$

donde \vec{r} es el radio vector, entonces \vec{M} es la solución de la ecuación de onda vectorial en coordenadas esféricas polares. En problemas que involucran simetría esférica, se

toma \vec{M} y el campo vectorial asociado \vec{N} como nuestras soluciones fundamentales a las ecuaciones de los campos. Vale la pena mencionar que \vec{M} es siempre tangencial a cualquier esfera $|r| = \text{constante}$. Esto es, $\vec{r} \cdot \vec{M} = 0$.

La ecuación de onda escalar en coordenadas esféricas es

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + k^2 \psi = 0. \quad (86)$$

Esta ecuación se puede resolver por el método de separación de variables. Buscamos soluciones de la forma

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi). \quad (87)$$

Sustituyendo en (86), encontramos las siguientes tres ecuaciones [Bohren y Huffman, 1983]

$$\frac{d^2 \Phi(\phi)}{d\phi^2} + m^2 \Phi(\phi) = 0, \quad (88)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta(\theta) = 0, \quad (89)$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + [r^2 k^2 - l(l+1)] R(r) = 0, \quad (90)$$

donde las constantes de separación m y l están determinadas por las condiciones que ψ debe satisfacer.

Vemos que si para un m dado, Φ_m es una solución de (88), entonces Φ_{-m} no es una solución linealmente independiente. Las soluciones linealmente independientes son $\Phi_p = \cos m\phi$ y $\Phi_i = \sin m\phi$, donde los subíndices indican que se trata de soluciones con simetría par e impar. Dado que ψ debe ser una función univaluada del ángulo azimutal ϕ se debe cumplir que $\lim_{v \rightarrow 2\pi} \psi(\phi + v) = \psi(\phi)$, para todo ϕ en puntos interiores de regiones homogéneas. Esta condición requiere que m sea entero o cero y los valores positivos de m son suficientes para generar todas las soluciones linealmente independientes de la ecuación (88).

Las soluciones de (89) que son finitas en $\theta = 0$ y $\theta = \pi$, son las funciones asociadas de Legendre de primer tipo $P_l^m(\cos \theta)$ de grado l y orden m , donde $l = m, m + 1, \dots$ [Courant y Hilbert, 1953]

Para la solución de la ecuación (90) introducimos la variable adimensional $\varrho = kr$ y definimos la función $Z = R\sqrt{\varrho}$. Reescribimos entonces esta ecuación de la forma

$$\varrho \frac{d}{d\varrho} \left(\varrho \frac{dZ}{d\varrho} \right) + \left[\varrho^2 - \left(l + \frac{1}{2} \right)^2 \right] Z = 0. \quad (91)$$

Las soluciones linealmente independientes de esta ecuación son las funciones de Bessel de primera y segunda especie J_ν y Y_ν , donde el orden $\nu = l + \frac{1}{2}$ es un medio entero. Por lo tanto, las soluciones linealmente independientes de (91) son las funciones esféricas de Bessel

$$j_l(\varrho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\varrho}} J_{l+1/2}(\varrho), \quad (92)$$

$$y_l(\varrho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\varrho}} Y_{l+1/2}(\varrho), \quad (93)$$

donde por conveniencia se ha introducido el factor $\sqrt{\pi/2}$.

Cualquier combinación lineal de $j_l(\varrho)$ y $y_l(\varrho)$ es también una solución de (91) de manera que podemos tomar como solución fundamental cualquier combinación lineal de estas funciones. En particular, podemos tomar como soluciones las funciones esféricas de Hankel, o funciones esféricas de Bessel de tercera especie,

$$h_l^{(1)}(\varrho) = j_l(\varrho) + iy_l(\varrho), \quad (94)$$

$$h_l^{(2)}(\varrho) = j_l(\varrho) - iy_l(\varrho). \quad (95)$$

Podemos construir ahora funciones generadoras que satisfacen la ecuación de onda escalar en coordenadas esféricas polares

$$\psi_{pml} = \cos m\phi P_l^m(\cos \theta) z_l(kr), \quad (96)$$

$$\psi_{iml} = \text{sen } m\phi P_l^m(\cos \theta) z_l(kr), \quad (97)$$

donde z_n es cualquier de las cuatro funciones esféricas de Bessel ya sea j_l , y_l , $h_l^{(1)}$, ó $h_l^{(2)}$. Además, debido a las propiedades de completez de las funciones $\cos m\phi$, $\text{sen } m\phi$, $P_l^m(\cos \theta)$ y $z_l(kr)$, cualquier función que satisfaga la ecuación de onda escalar en coordenadas esféricas puede desarrollarse como una serie infinita en las funciones ψ_{pml} y ψ_{iml} .

Así mismo, los vectores esféricos armónicos generados por estas funciones son

$$\vec{M}_{pml} = \nabla \times (\vec{r}\psi_{pml}), \quad (98)$$

$$\vec{N}_{pml} = \frac{\nabla \times \vec{M}_{pml}}{k}, \quad (99)$$

para el caso de las soluciones par, teniendose expresiones similares para las soluciones impar. Los vectores armónicos esféricos \vec{M} y \vec{N} , son los modos normales electromagnéticos de la partícula esférica.

Considerando ahora que la esfera se ilumina con una onda plana, debemos expresar este campo en términos de los armónicos esféricos. Después de algo de álgebra, se encuentra que [Bohren y Huffman, 1983]

$$\vec{E}_{in} = E_0 \sum_{l=1}^{\infty} i^l \frac{2l+1}{l(l+1)} (\vec{M}_{il}^{(1)} - i\vec{N}_{pl}^{(1)}). \quad (100)$$

Es importante hacer notar que, debido a las propiedades de ortogonalidad de los armónicos esféricos vectoriales, varios coeficientes de la expansión deben ser cero y, en particular, solo sobreviven los términos con $m = 1$. Del rotacional de la relación anterior y de las ecuaciones de Maxwell encontramos la expresión para el campo magnético (suponiendo $\mu = 1$)

$$\vec{H}_{in} = -E_0 \sum_{l=1}^{\infty} i^l \frac{2l+1}{l(l+1)} (\vec{M}_{pl}^{(1)} + i\vec{N}_{il}^{(1)}). \quad (101)$$

De manera similar, se expande en armónicos esféricos el campo electromagnético esparcido ($\vec{E}_{sca}, \vec{H}_{sca}$) y el campo (\vec{E}_1, \vec{H}_1) dentro de la esfera. La expansión en esféricos armónicos del campo dentro de la esfera (\vec{E}_1, \vec{H}_1) está dada por [Bohren y Huffman, 1983]

$$\vec{E}_1 = \sum_{l=1}^{\infty} E_l (c_l \vec{M}_{i1l}^{(1)} - id_l \vec{N}_{p1l}^{(1)}), \quad (102)$$

$$\vec{H}_1 = - \sum_{l=1}^{\infty} E_l (d_l \vec{M}_{p1l}^{(1)} + ic_l \vec{N}_{i1l}^{(1)}), \quad (103)$$

donde $E_l = i^l E_0 (2l + 1) / l(l + 1)$. Como en casos anteriores hemos supuesto que $\mu = 1$. Dado que el campo interno debe ser finito en el origen, la dependencia radial de las funciones generatrices (96) y (97) involucra solamente a las funciones esféricas de Bessel de primera especie j_l , las cuales decaen en el origen. El superíndice (1) de los armónicos esféricos involucran solamente a las funciones esféricas de Bessel j_l .

En la región fuera de la esfera, tanto las funciones esféricas de Bessel de primera especie, como las de segunda especie, tienen buen comportamiento, y se puede mostrar que para la expansión del campo esparcido solamente son necesarias las funciones esféricas de Hankel $h_l^{(1)}$, que son funciones Bessel de tercera especie. La expresión en términos de los vectores armónicos para el campo esparcido es entonces

$$\vec{E}_{sca} = \sum_{l=1}^{\infty} E_l (ia_l \vec{N}_{p1l}^{(3)} - b_l \vec{M}_{i1l}^{(3)}), \quad (104)$$

$$\vec{H}_{sca} = \sum_{l=1}^{\infty} E_l (ib_l \vec{N}_{i1l}^{(3)} + a_l \vec{M}_{p1l}^{(3)}), \quad (105)$$

donde el superíndice (3) indica que son las funciones $h_l^{(1)}$ las que están involucradas en las expansiones de los armónicos esféricos.

En general, el campo esparcido es una superposición de modos normales, cada uno ponderado por un coeficiente a_l ó b_l . Hay condiciones para las cuales solo un modo

normal es excitado o domina sobre la respuesta de otros modos. Para cada l hay dos distintos tipos de modos, uno para el cual no hay componente radial del campo magnético, llamados modos transversales magnéticos (ondas E) y otro para el cual no hay componente radial del campo eléctrico, llamados modos transversales eléctricos (ondas H).

Para resolver el problema es necesario tener explícitamente los coeficientes de esparramiento. Para un l dado hay cuatro coeficientes, a_l , b_l , c_l y d_l . Es decir que para resolver el problema necesitamos cuatro ecuaciones independientes, las cuales se obtienen de las condiciones de frontera entre la esfera y el medio que la rodea (en $r = a$). Se puede mostrar que los coeficientes deben satisfacer las siguientes cuatro ecuaciones [Bohren y Huffman, 1983]

$$j_l(\bar{n}x)c_l + h_l^{(1)}(x)b_l = j_l(x), \quad (106)$$

$$[\bar{n}xj_l(\bar{n}x)]'c_l + [xh_l^{(1)}(x)]'b_l = [xj_l(x)]', \quad (107)$$

$$\bar{n}j_l(\bar{n}x)d_l + h_l^{(1)}(x)a_l = j_l(x), \quad (108)$$

$$[\bar{n}xj_l(\bar{n}x)]'d_l + \bar{n}[xh_l^{(1)}(x)]'a_l = \bar{n}[xj_l(x)]'. \quad (109)$$

donde las primas indican diferenciación con respecto al argumento entre paréntesis y el parámetro de tamaño x y el índice de refracción relativo \bar{n} están definidos como

$$x = ka = \frac{2\pi n_2 a}{\lambda}, \quad (110)$$

$$\bar{n} = \frac{n_{c1}}{n_2}, \quad (111)$$

donde n_{c1} es el índice de refracción complejo de la partícula y n_2 es el índice de refracción del medio que la rodea.

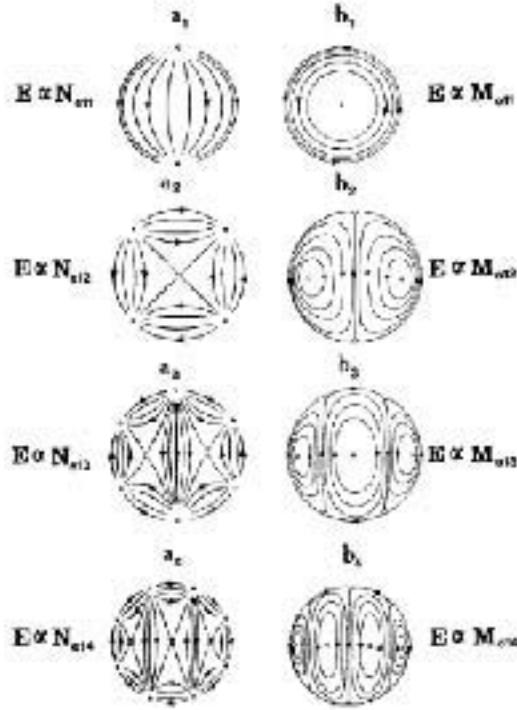


Figura 5. Patrones de campo eléctrico de los modos normales, Mie [1908].

Resolviendo este sistema de ecuaciones lineales se encuentra que los coeficientes que determinan el campo dentro de la partícula están dados por

$$c_l = \frac{j_l(x)[xh_l^{(1)}(x)]' - h_l^{(1)}(x)[xj_l(x)]'}{j_l(\bar{n}x)[xh_l^{(1)}(x)]' - h_l^{(1)}(x)[\bar{n}xj_l(\bar{n}x)]'}, \quad (112)$$

$$d_l = \frac{\bar{n}j_l(x)[xh_l^{(1)}(x)]' - \bar{n}h_l^{(1)}(x)[xj_l(x)]'}{\bar{n}^2j_l(\bar{n}x)[xh_l^{(1)}(x)]' - h_l^{(1)}(x)[\bar{n}xj_l(\bar{n}x)]'}. \quad (113)$$

Por otro lado, los coeficientes a_l y b_l , determinan las amplitudes de esféricos armónicos vectoriales fuera de la esfera, están dados por las expresiones

$$a_l = \frac{\bar{n}^2j_l(\bar{n}x)[xj_l(x)]' - j_l(x)[\bar{n}xj_l(\bar{n}x)]'}{\bar{n}^2j_l(\bar{n}x)[xh_l^{(1)}(x)]' - h_l^{(1)}(x)[\bar{n}xj_l(\bar{n}x)]'}, \quad (114)$$

$$b_l = \frac{j_l(\bar{n}x)[xj_l(x)]' - j_l(x)[\bar{n}xj_l(\bar{n}x)]'}{j_l(\bar{n}x)[xh_l^{(1)}(x)]' - h_l^{(1)}(x)[\bar{n}xj_l(\bar{n}x)]'}. \quad (115)$$

En el artículo original de Mie [1908] se ilustran las líneas de campo eléctrico correspondientes a los componentes transversales de los primeros cuatro modos normales. Las ilustraciones que se reproducen en la figura 5, muestran proyecciones de las líneas de fuerza eléctricas en el plano $x - z$. En cada caso, se indica el vector de armónicos esféricos correspondiente, así como el coeficiente del desarrollo del campo esparcido.

3.2.1 Secciones transversales y distribución angular de esparcimiento

Teniendo los coeficientes para los campos interno y externo, se pueden determinar todas las cantidades asociadas al esparcimiento y la absorción, tales como las secciones transversales de esparcimiento y extinción de la esfera. Las secciones transversales de absorción y esparcimiento, por ejemplo, están dadas por [Bohren y Huffman, 1983]

$$C_{sca} = \frac{W_s}{I_i} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1)(|a_l|^2 + |b_l|^2), \quad (116)$$

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_i} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \Re\{a_l + b_l\}. \quad (117)$$

El campo esparcido evaluado en regiones muy lejanas de la partícula puede verse como una onda esférica cuya amplitud y fase depende de los ángulos polar y azimutal. En coordenadas esféricas polares, los componentes del campo esparcido se pueden escribir de la forma [Bohren y Huffman, 1983]

$$E_{S\theta} = E_0 \frac{e^{ikr}}{-ikr} \cos \phi S_2(\cos \theta), \quad (118)$$

$$E_{S\phi} = -E_0 \frac{e^{ikr}}{-ikr} \text{sen } \phi S_1(\cos \theta), \quad (119)$$

donde

$$S_1 = \sum_l \frac{2l+1}{l(l+1)} (a_l \pi_l + b_l \tau_l), \quad (120)$$

$$S_2 = \sum_l \frac{2l+1}{l(l+1)} (a_l \tau_l + b_l \pi_l). \quad (121)$$

Las funciones π_l y τ_l dependen del ángulo θ y están definidas como $\pi_l = \frac{P_l^1}{\text{sen } \theta}$ y $\tau_l = \frac{dP_l^1}{d\theta}$.

La expresión (54), que relaciona las amplitudes del campo incidente y el esparcido, se puede escribir para el caso de una partícula esférica como

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel sca} \\ E_{\perp sca} \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel i} \\ E_{\perp i} \end{pmatrix}. \quad (122)$$

En la dirección hacia adelante, cuando $\theta = 0$, tenemos que

$$S_2(0^\circ) = S_1(0^\circ) = S(0^\circ) = \frac{1}{2} \sum_l (2l+1)(a_l + b_l), \quad (123)$$

que al sustituirse en el teorema óptico (70), produce una expresión para la sección transversal de extinción en términos de los elementos de la matriz de esparcimiento

$$C_{ext} = \frac{4\pi}{k^2} \Re \{S_2(0^\circ)\}. \quad (124)$$

Para luz incidente linealmente polarizada, paralela al plano de esparcimiento, la irradiancia esparcida, normalizada por la irradiancia incidente está dada por

$$I_{sca_{\parallel}} = |S_2|^2, \quad (125)$$

mientras que para luz polarizada perpendicularmente al plano de esparcimiento, está dada por

$$I_{sca_{\perp}} = |S_1|^2. \quad (126)$$

Por otro lado, la intensidad de esparcimiento para luz incidente no polarizada está dada por

$$I_{sca_{np}} = \frac{1}{2} (|S_2|^2 + |S_1|^2). \quad (127)$$

3.2.2 Plasmones localizados de superficie en esferas

Hemos visto que la teoría de esparcimiento y absorción de radiación por una esfera pequeña está basada en los modos asociados a la geometría esférica. Las expansiones del

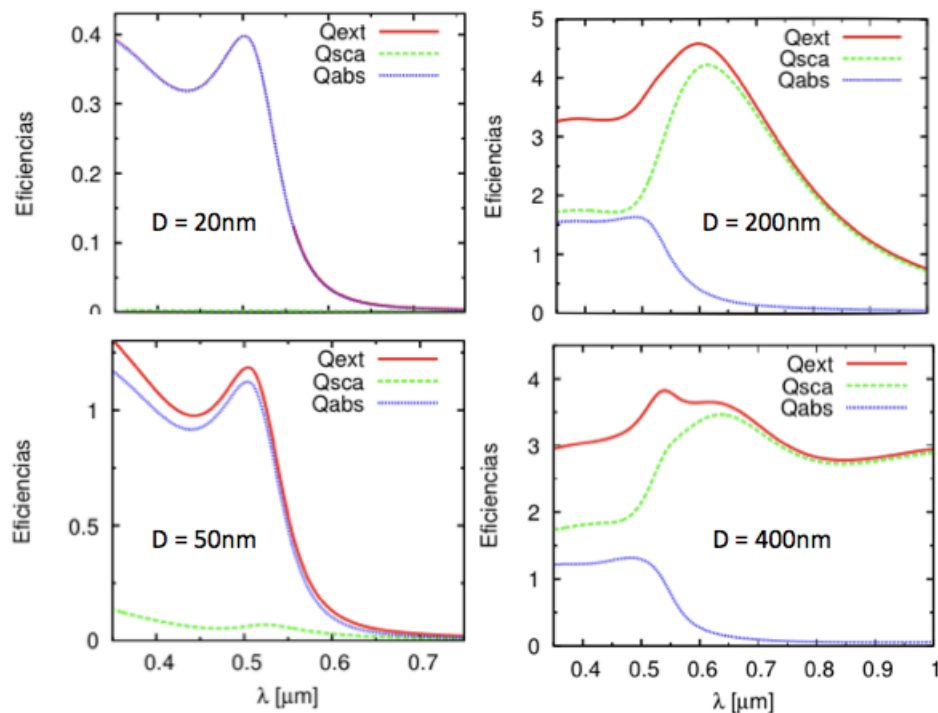


Figura 6. Eficiencias de extinción, absorción y esparcimiento en función de longitud de onda para diferentes tamaños de partículas esféricas de oro en aire. La iluminación está dada por ondas planas no polarizadas.

campo interno y el campo esparcido se expresan en términos de un conjunto de modos normales, conocidos como los vectores armónicos esféricos. Las secciones transversales de esparcimiento (116) y extinción (117) están expresadas en términos de contribuciones multipolares; $l = 1$ dipolar, $l = 2$ cuadrupolar, $l = 3$ octupolar, y así sucesivamente. Dentro de la esfera estas contribuciones multipolares se pueden visualizar en términos de las líneas de campo, como se indica en la figura 5. A continuación, presentamos cálculos de campo lejano utilizando algoritmos basados en la solución de Mie [Mie, 1908] para el esparcimiento por esferas metálicas iluminadas por una onda plana no polarizada. Para esto, utilizamos los ajustes a las constantes dieléctricas del oro y la plata presentados en el capítulo anterior.

En las figuras 6 y 7 presentamos resultados para las eficiencias de absorción, esparcimiento y extinción en función de la longitud de onda, para esferas de oro y plata

de diferentes tamaños. Para el caso del oro, (figura 6), podemos observar que para esferas de 20 nm de diámetro se tiene una resonancia al incidir con una longitud de onda de alrededor de 500 nm. Esta resonancia es debida a la oscilación colectiva de los electrones de la partícula y se conoce como la resonancia del plasmón localizado de superficie (LSPR, por sus siglas en inglés). Al aumentar el diámetro de la esfera a 50 nm, la resonancia se recorre ligeramente hacia el rojo y la intensidad de la resonancia aumenta. Para partículas con estas dimensiones las pérdidas por absorción dominan y se presenta solo un modo natural $l = 1$ de la ecuación (117).

Para un diámetro de 200 nm las pérdidas por esparcimiento dominan a las perdidas por absorción y la curva de resonancia es más ancha. Se observa un incremento en la eficiencia al aumentar el diámetro. Para esferas de oro con diámetro de 400 nm se observan dos resonancias en la curva de extinción, una aproximadamente en los 530 nm y otra al rededor de los 650 nm. En este caso tenemos una ligera disminución en la eficiencia al surgir otro modo. Vemos que, al aumentar el radio de la esfera, el balance entre las secciones transversales de esparcimiento y absorción cambia. Para partículas muy chicas, menores a 50 nm, la eficiencia de esparcimiento es pequeña comparada con la eficiencia de absorción. En este caso la eficiencia de extinción está determinada por la absorción. En cambio para partículas mayores a 100 nm dominan normalmente los efectos de esparcimiento.

En la figura 7 se muestran gráficas de las eficiencias de absorción, esparcimiento y extinción para esferas de plata. Para la esfera de plata de 20 nm de diámetro la resonancia aparece alrededor de 350 nm y dominan las pérdidas por absorción. En este caso, la curva de resonancia es más angosta que en el caso del oro debido a que el material presenta menos absorción en esa zona del espectro. Al aumentar el diámetro de la esfera de plata a 50 nm los efectos de esparcimiento son más importantes, aunque

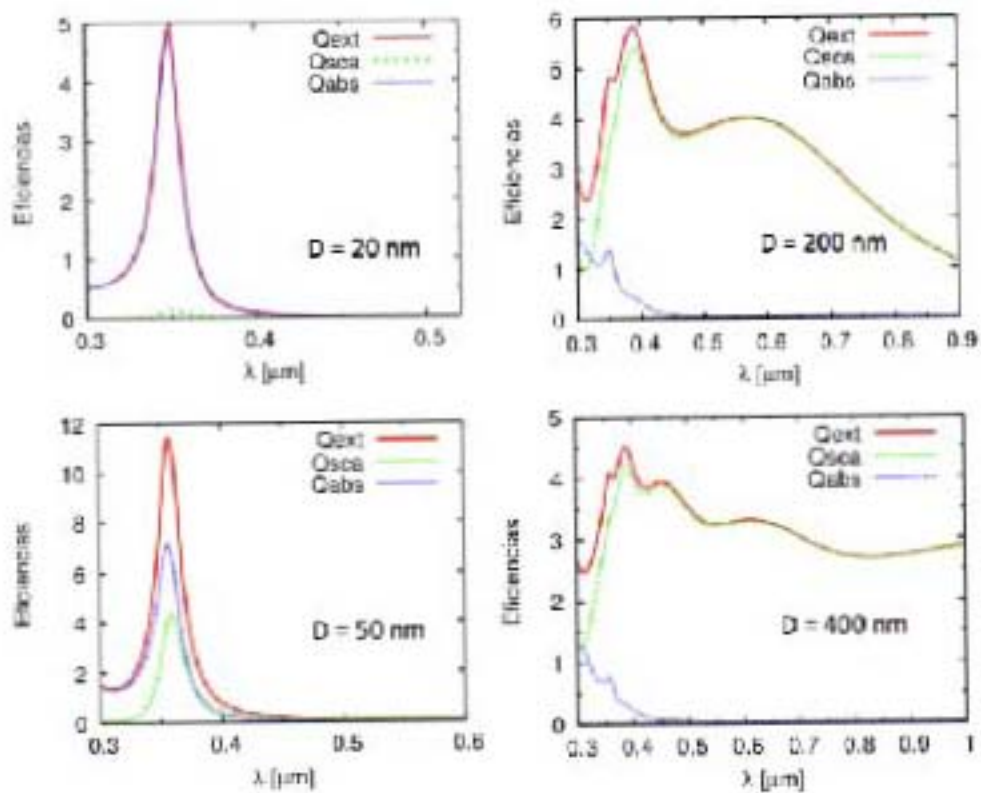


Figura 7. Eficiencias de extinción, absorción y esparcimiento en función de longitud de onda para diferentes tamaños de partículas esféricas de plata en aire. La iluminación está dada por ondas planas no polarizadas.

dominan todavía las pérdidas por absorción. Hay un ligero corrimiento del pico de absorción hacia el rojo.

Para un diámetro de 200 nm domina el esparcimiento y se alcanza a observar en la curva de excitación tres modos resonantes. Debido a que los picos espectrales son más angostos en el caso de la plata, los modos resonantes se resuelven mejor en este caso que en el del oro. Para la esfera de plata de 400 nm de diámetro se observan hasta cuatro resonancias en la curva de extinción. En estos dos últimos casos la intensidad de la curva de extinción disminuye al surgir otras resonancias.

Presentamos a continuación curvas de extinción de esferas de oro y plata de 100 nm, junto con diagramas polares de la intensidad de esparcimiento en función del ángulo θ dados por la ecuación (127). Para partículas dieléctricas es conocido que al aumentar el radio de la esfera el comportamiento angular de la intensidad esparcida tiende a cargarse en la dirección de la onda incidente, lo que llamamos anteriormente como esparcimiento hacia adelante. En metales, bajo ciertas condiciones, se presentan casos en los que el esparcimiento es en la dirección hacia atrás. También se presentan efectos interesantes en la distribución angular al pasar por una resonancia

En la figura 8 se muestran cálculos de las eficiencias de extinción, absorción y esparcimiento para una esfera de oro de 100 nm de diámetro. El pico de resonancia en la extinción se encuentra a una longitud de onda de 526 nm. Se muestra también la distribución angular de la intensidad de luz esparcida justo en la longitud de onda del pico de resonancia, y en longitudes de onda en la vecindad de ésta. Para una iluminación con longitud de onda de 445 nm, la absorción es mayor que el esparcimiento y vemos que en el diagrama polar domina el esparcimiento hacia adelante. Para 600 nm, el esparcimiento es mayor que la absorción y la distribución angular de la intensidad de esparcimiento se carga un poco hacia atrás. La distribución angular de la intensidad

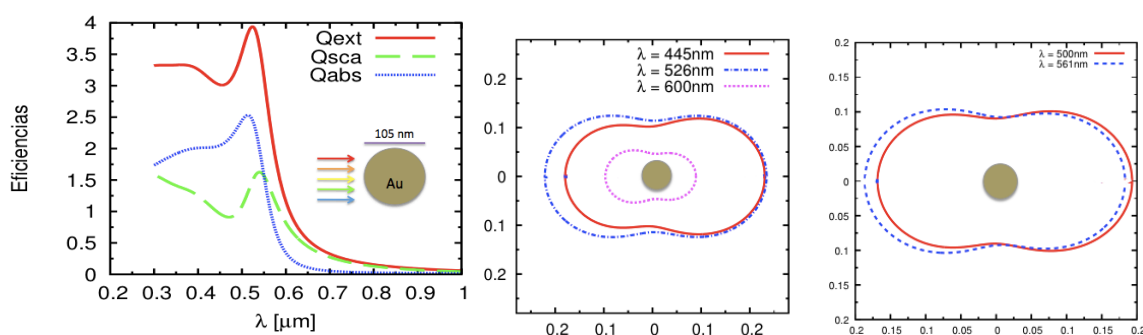


Figura 8. Eficiencias de extinción, absorción y esparcimiento de oro de 100 nm de diámetro embebida en aire. Se muestra la distribución angular de esparcimiento. La iluminación es de izquierda a derecha con una onda plana no polarizada, considerando tres longitudes de onda.

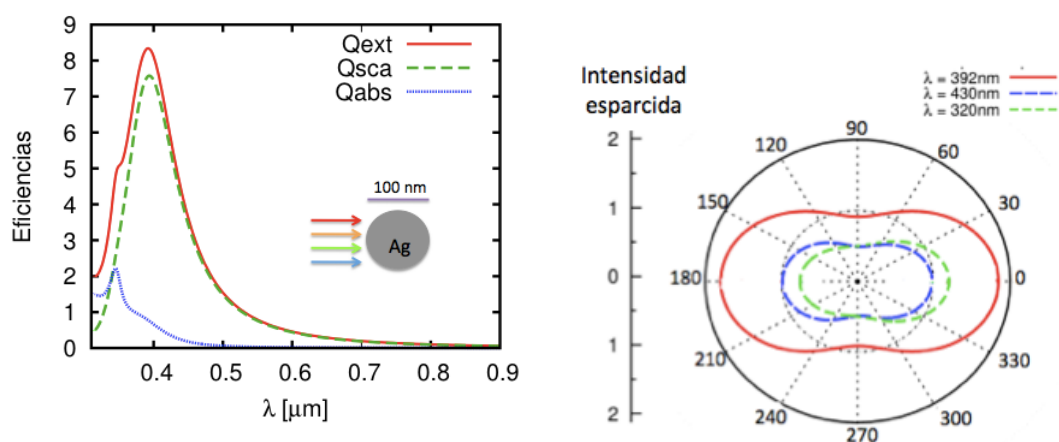


Figura 9. Eficiencias de extinción, absorción y esparcimiento de una esfera de plata de 100 nm de diámetro embebida en aire. Se muestra la distribución angular de esparcimiento. La iluminación es de izquierda a derecha con una onda plana no polarizada, considerando tres longitudes de onda.

de esparcimiento es simétrica justo en la longitud de onda de resonancia, presentando en este caso un comportamiento de tipo dipolar.

La figura 9 muestra resultados similares para una esfera de plata de 100 nm de diámetro embebida en aire. Se observa que la curva de absorción presenta un pico que no se resuelve bien alrededor de los 350 nm. Se presenta una resonancia a los 392 nm en la curva de extinción la cual es dominada mayormente por el esparcimiento. La distribución angular de esparcimiento es de tipo dipolar. Para longitudes de onda mayores la distribución angular de esparcimiento está cargada hacia atrás. Como ejemplo

se muestra la distribución angular asimétrica para una longitud de onda de 430 nm, que es simétrica. Para longitudes de onda menores que la de resonancia, la curva de esparcimiento esta cargada hacia adelante, como se muestra en la figura 9 para la longitud de onda 320 nm. En estos casos sólo en la resonancia la distribución angular es simétrica.

Normalmente las partículas muy pequeñas comparadas con la longitud de onda presentan distribuciones angulares de esparcimiento simétricas, de tipo dipolar. Las partículas más grandes presentan distribuciones angulares más cargadas hacia adelante. Esto, tanto para partículas metálicas como dieléctricas. Ejemplos de la evolución de esta distribución en función del aumento del parámetro de tamaño x se pueden encontrar en diversos libros y publicaciones [Bohren y Huffman, 1983, Van de Hulst, 1981, Mie, 1908]. Sin embargo, en algunos sistemas metálicos, se encuentra un comportamiento de esparcimiento más cargado hacia atrás, como se muestra en las figuras 8 y 9.

En la figura 10 presentamos las eficiencias para esferas de oro y plata de 10 nm de diámetro, junto con la distribución angular de esparcimiento en la resonancia y en longitudes de onda cercanas a la resonancia. En este caso, la esfera es muy pequeña comparada con la longitud de onda incidente, y la contribución a la extinción viene de los efectos de absorción. En el caso de esferas de oro el pico de resonancia se presenta en los 501 nm. Se muestra el diagrama angular de la intensidad de esparcimiento para tres longitudes de onda; la longitud de onda de resonancia, una longitud de onda a la izquierda y otra a la derecha del pico de resonancia. En los tres casos las distribuciones angulares son simétricas respecto a la dirección de incidencia y a un plano perpendicular a ésta. Para la esfera de plata tenemos una situación similar con la resonancia alrededor de los 350 nm.

Con partículas de menos de 100 nm de diámetro, la extinción está dominada por

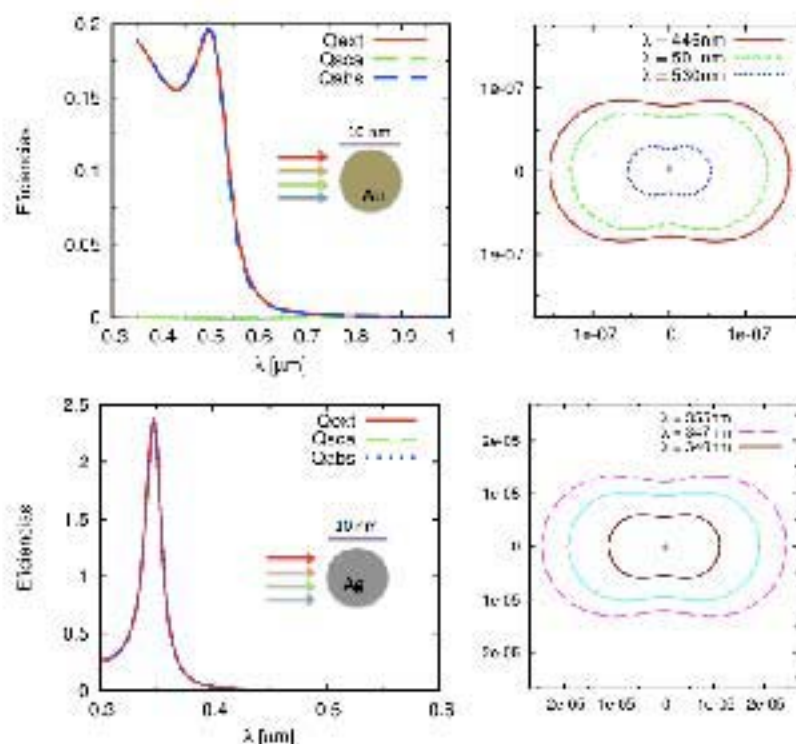


Figura 10. Eficiencia de extinción, absorción y esparcimiento para una partícula de oro y plata de 10 nm en aire, iluminada por una onda plana no polarizada.

efectos de absorción. Estos tamaños, en los que la resonancia es predominante dipolar, son los que son de mayor interés en esta tesis. Para esferas, la posición del pico de resonancia se ubica alrededor de los 500 nm para el oro y alrededor de los 350 nm para la plata.

La figura 11 muestra curvas espectrales de extinción para esferas de oro y plata de diámetros entre 20 y 100 nanómetros. En el caso del oro se observa que al aumentar el diámetro de la esfera la resonancia se recorre hacia la parte del rojo del espectro, con un corrimiento total aproximado de 25 nm, para esferas de 100 nm de diámetro. La intensidad del modo resonante para diámetros de 95 en adelante rebasa la respuesta debido a las excitaciones interbanda. Para esferas de plata el pico principal de resonancia se recorre hacia el rojo de 350 hasta 400 nm. También se observa que al aumentar el tamaño de partícula el pico de resonancia se ensancha. Para las esferas más grandes

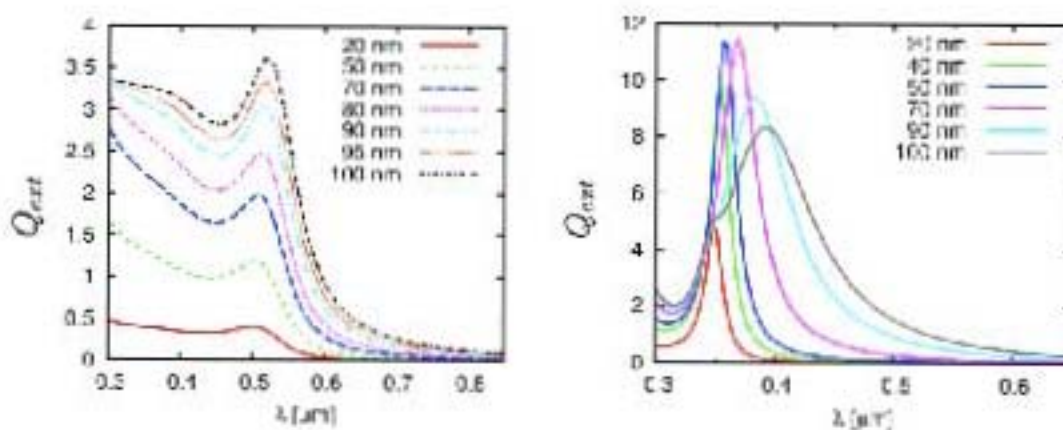


Figura 11. Eficiencia de extinción de partículas esféricas de oro y plata para diámetros entre 20 y 100 nm. Para estos cálculos de Mie suponemos luz no polarizada y esferas en aire.

parece ser que hay dos resonancias que no se alcanzan a resolver del todo; una alrededor de 350 nm y otra alrededor de los 400 nm. Sin embargo el pico de resonancia del primer modo se recorre muy poco (5 nm) al aumentar el tamaño de la esfera.

Comparando con las curvas espectrales de la esfera del oro las curvas de extinción para la plata siempre presentan resonancias más angostas. Por otro lado las curvas de extinción de la plata son más intensas que las del oro. Los resultados presentados muestran que la ubicación del pico de resonancia del plasmón localizado depende del tamaño y material de la esfera. Más adelante, mostraremos que la forma de la partícula juega un papel muy importante en la ubicación espectral y en la intensidad de estas resonancias.

3.2.3 El límite $ka \ll 1$

Con las computadoras modernas es posible programar la solución de Mie para calcular las secciones transversales y los elementos de la matriz de esparcimiento para esferas de cualquier tamaño y composición. Es útil sin embargo, considerar el caso de partículas muy pequeñas por la intuición física que estos resultados analíticos pueden proporcionar.

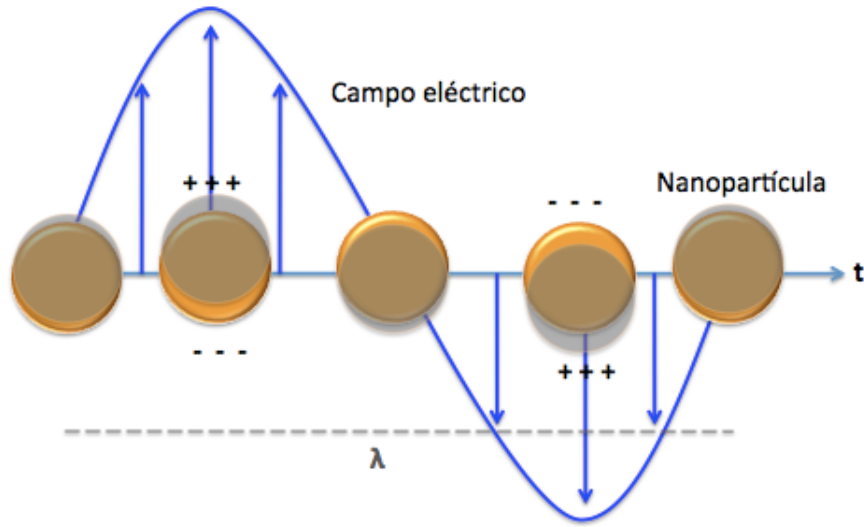


Figura 12. Esquema de una nanopartícula polarizada al ser iluminada por luz cuya longitud de onda es mucho mayor que el tamaño característico de la partícula.

La situación física considerada se ilustra en la figura 12. Para longitudes de onda mucho mayores que el tamaño de la partícula, en un momento dado, las partículas están sujetas a un campo eléctrico sin variaciones espaciales y la polarizabilidad de la partícula presenta una resonancia que es la llamada resonancia del plasmón localizado de superficie.

Mediante desarrollos en serie de potencia de las funciones esféricas de Bessel, es posible llegar a desarrollos para los coeficientes de esparcimiento a_l y b_l . Normalmente nos interesa el orden más significativo.

En este límite la eficiencia de esparcimiento está dada por [Bohren y Huffman, 1983]

$$Q_{sca} = \frac{8}{3}x^4 \left| \frac{\epsilon_1(\omega) - 1}{\epsilon_1(\omega) + 2} \right|^2, \quad (128)$$

mientras que la eficiencia de absorción es

$$Q_{abs} = 4x\Im \left\{ \frac{\epsilon_1(\omega) - 1}{\epsilon_1(\omega) + 2} \right\}. \quad (129)$$

Este tipo de esparcimiento se conoce como esparcimiento de Rayleigh, aunque la teoría

de Rayleigh no considera explícitamente partículas que absorben, como las que nos conciernen en este trabajo.

Cuando la luz es esparcida por partículas que son muy pequeñas comparadas con la longitud de onda, la razón de las amplitudes de vibración de la luz esparcida y la luz incidente varía inversamente proporcional al cuadrado de la longitud de onda y la intensidad de la luz como el inverso de la cuarta potencia. En este límite, el término de la solución general de la teoría de Mie que domina es el término $l = 1$ [Bohren y Huffman, 1983].

Un análisis alternativo para el caso de partículas pequeñas consiste en buscar la solución del problema en la aproximación cuasiestática, despreciando efectos de retardo. Esto quiere decir que suponemos que todos los electrones de la partícula están sujetos, simultáneamente, al mismo campo incidente. En este caso la fase del campo electromagnético incidente es constante sobre el volumen de la partícula y se puede calcular la respuesta suponiendo una partícula esférica homogénea de radio a inmersa en un campo uniforme electrostático. Este límite es válido si las dimensiones que caracterizan al objeto son pequeñas comparadas con la longitud de onda. En el apéndice se muestra que la solución que se encuentra con estas suposiciones coincide con el resultado de Mie representado por las ecuaciones (128) y (129).

En la figura 13 se grafican curvas espectrales de la eficiencia de extinción (o absorción) para partículas metálicas esféricas mucho menores que la longitud de onda del visible. Las esferas de plata presentan las resonancias alrededor de 300 y 400 nm, mientras que las esferas de oro las presentan alrededor de 500 y 600 nm. En la figura 13 se indica con una barra el valor de la longitud de onda al cual el material tiene función dieléctrica $\epsilon_1(\omega) = -2$. Para el caso de plata la resonancia se presenta justo donde lo indica la teoría electrostática, en el caso del oro la curva de resonancia aparece recor-

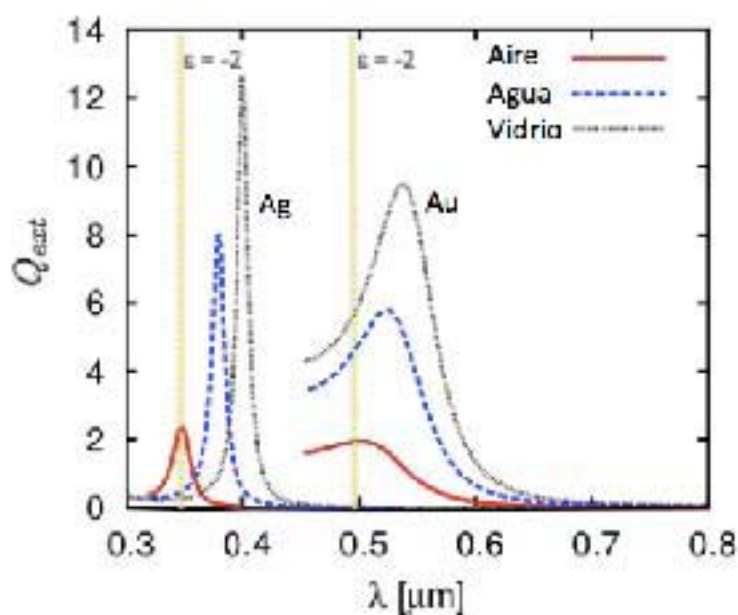


Figura 13. Curva espectral de eficiencia de extinción de luz no polarizada incidente sobre partículas esféricas metálicas de 10 nm de diámetro embebidas en diferentes medios, en el aire o vacío, en agua y en vidrio.

rida a este valor. Esto se debe a efectos de absorción, ya que el material presenta más transiciones interbanda incrementando la parte imaginaria de la función dieléctrica.

Al aumentar el índice de refracción del medio que rodea a la esfera el pico de resonancia se recorre hacia el rojo y es más intenso. Por otro lado, en ambos casos las curvas de extinción son más angostas al aumentar el índice del medio exterior.

Apoyándonos en la solución exacta que existe para esferas, Hemos visto tres parámetros de los que depende la resonancia del plasmón localizado en partículas metálicas. Si solamente estuviéramos interesados en el análisis de esparcimiento y absorción por esferas aisladas no necesitaríamos más que la solución exacta de Mie sin recurrir a aproximación alguna. Para explorar la dependencia de la forma de la partícula en las condiciones de resonancia del plasmón localizado no es posible, en general, proceder de manera analítica. Para esto, debemos recurrir a métodos computacionales de solución de las ecuaciones de Maxwell sujetos a las condiciones de frontera determinadas por la

iluminación y la forma de la partícula. Estos están basados en distintos métodos computacionales que han sido desarrollados para resolver el problema de esparcimiento. Existen acercamientos muy variados y aproximaciones de diferente naturaleza. Con todos estos casos es importante evaluar su validez y precisión comparando con resultados obtenidos realizando comparaciones con la teoría de Mie.

Capítulo 4

La aproximación de dipolos discretos

En este capítulo se describen los principios en los que se basa el método de la aproximación de dipolos discretos (DDA, por sus siglas en inglés), además de algunas consideraciones para realizar cálculos de esparcimiento con esta técnica.

Los principios físicos del método DDA fueron establecidos por Purcell y Penny-packer [1973]. Se trata de una técnica general para calcular las propiedades ópticas de partículas de cualquier forma. Este método tiene como justificación física el hecho de que la respuesta óptica de un sistema macroscópico se debe a la suma de la respuesta microscópica de los átomos o moléculas que lo componen.

La aproximación del método DDA radica en que se reemplaza la partícula sólida por un arreglo de N dipolos puntuales, con una separación entre dipolos muy pequeña comparada con la longitud de onda de luz incidente sobre el objeto. Esto se muestra esquemáticamente en la figura 14. Cada dipolo tiene una polarización que es el resultado de dos excitaciones electromagnéticas; el campo externo incidente y el campo eléctrico

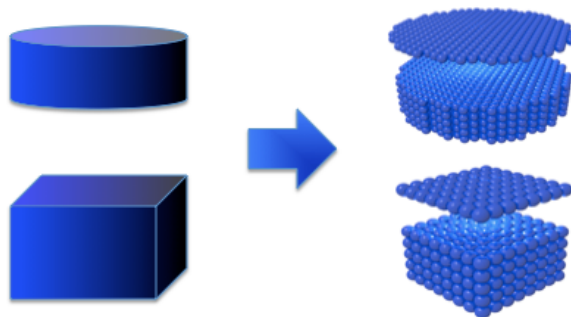


Figura 14. Esquema de partículas discretizadas por dipolos puntuales

debido a todos los demás dipolos en el arreglo.

Purcell y Pennypacker [1973] mostraron que su procedimiento iterativo de solución convergía para sistemas de hasta 256 dipolos, encontrando algunas dificultades de convergencia para sistemas mayores. Posteriormente Shapiro [1975] utilizó un método de inversión para encontrar la solución directa del sistema matricial y calcular propiedades ópticas de polvo interestelar. Esta técnica solo funciona para un número de dipolos acoplados relativamente pequeño.

El método DDA fue utilizado subsecuentemente por Druger *et al.* [1979] para calcular esparcimiento por esferoides no homogéneos con $N = 389$, y fue utilizado por Kattawar y Humphreys [1980] para calcular esparcimiento por dos esferas cercanas compuesta cada una por $N = 64$ dipolos. En 1978, Young utiliza un nuevo método iterativo para resolver el sistema de ecuaciones lineales y logra calcular secciones transversales para esferas definidas por $N = 15600$ dipolos. Aunque el algoritmo tiene problemas de convergencia para partículas con índice de refracción alto, este método aumentó considerablemente el número de dipolos que se podía manejar. Singham y Bohren [1987] también presentaron una técnica iterativa para obtener soluciones numéricas al problema de esparcimiento con DDA.

En 1988, Draine presentó una versión revisada del método presentado por Purcell y Pennypacker, aplicando correcciones de reacción de radiación [Draine, 1988]. Con este nuevo formalismo, a diferencia del dado por Purcell y Pennypacker, logró obtener secciones transversales que satisfacían el teorema óptico. También examinó los criterios de validación del método y presentó un algoritmo iterativo basado en el método del gradiente conjugado para la solución de la ecuación matricial. Con este algoritmo la solución converge consistentemente, tanto para funciones dieléctricas reales como complejas. Draine validó el método comparando sus cálculos de esferas discretizadas

por dipolos con resultados de la teoría de Mie [Mie, 1908].

Posteriormente se han desarrollado algoritmos y reportado mejoras al método para agilizar la convergencia y mejorar la precisión de los cálculos, además de extender su utilidad y aplicabilidad. Una de las extensiones del método es que puede ser utilizado para sistemas irregulares y no homogéneos. Draine y Flatau [1994] hicieron del dominio público un programa de cálculo de esparcimiento por partículas basado en esta técnica. Estos programas incorporan un método de transformada rápida de Fourier para acelerar el cálculo del campo cercano.

La facilidad de acceder a estos códigos en lenguaje Fortran ha ayudado a su mejoramiento constante. La versión más nueva de estos códigos publicada en junio del 2013, es la versión `ddscat` 7.3, que constituye una de las herramientas más versátiles y completas basada en el método DDA; permite cálculos de campo lejano y campo cercano en tres dimensiones para partículas aisladas y arreglos de partículas soportadas o no soportadas por capas delgadas.

En este trabajo se utilizó la versión 7.3 del programa `ddscat` para estudiar propiedades ópticas de partículas pequeñas. En la página oficial de Draine se encuentran los artículos en los que se basa el programa `ddscat`, así como un extenso manual con la descripción del método y la operación del programa. Aun así, se trata de una técnica compleja que debe ser entendida a partir de sus fundamentos físicos y probada en situaciones conocidas. Para desarrollar un cálculo se debe cuidar la variación de muchos parámetros que entran en juego para llegar a tener cálculos con sentido físico y con un mínimo de errores. Parte de la flexibilidad del método es que puede calcular esparcimiento y absorción para partículas de cualquier forma. En particular, el programa `ddscat` ofrece la posibilidad de realizar cálculos de esparcimiento con muchas formas canónicas. Una contribución de mi trabajo ha sido incluir la llamada *superfórmula* de Gielis [2003] a

los algoritmos de `ddscat` para realizar cálculos con partículas con forma de barra o varilla con base variable. Con esta fórmula, se pueden generar contornos arbitrarios cambiando solamente cuatro parámetros.

Los avances en las técnicas numéricas, junto con el incremento de rapidez y memoria en los sistemas computacionales han hecho posible la realización de cálculos con estructuras cuyas dimensiones son mayores que la longitud de onda. Sin embargo el método basado en la aproximación de dipolos discretos no es favorable para obtener resultados con estructuras con un índice de refracción muy alto. El método trabaja bien cuando las dimensiones del objeto esparcidor son, a lo más, cinco veces la longitud de onda de la luz incidente. La aproximación de dipolos discretos se ha utilizado en cálculos de esparcimiento y absorción por micro y nanoestructuras en una variedad de situaciones. Aunque el programa `ddscat` fue implementado principalmente para estudios astronómicos, como granos interestelares, cristales de hielo en la atmósfera de la tierra e, incluso, en otros planetas, esta técnica es adecuada para estudiar el esparcimiento por nanoestructuras, ya que éstas tienen dimensiones comparables o menores a la longitud de onda de la luz visible.

Después de esta breve introducción al método se presenta a continuación una descripción de éste y de las bases físicas que lo sostienen.

4.1 Principios del método de la aproximación de dipolos discretos

Como ya hemos dicho, con el método DDA se reemplaza la partícula por un arreglo de N entidades polarizables. Éstas se pueden considerar como dipolos que radían bajo la influencia del campo externo. Cada elemento de subvolumen en los que se discretizó la nanopartícula, representado por un dipolo, radiará como un dipolo puntual aislado que

actúa en respuesta al campo eléctrico local.

La cuestión estriba en modelar la respuesta óptica de estos pequeños elementos de volumen que conforman la nanoestructura para obtener la respuesta óptica de la partícula. En la siguiente subsección se explica brevemente el procedimiento para asignar esta polarizabilidad a entidades polarizables colocadas periódicamente en una red cúbica simple, llegando a la relación conocida como de Clausius-Mossotti [Jackson, 1983]. Posteriormente, se presentan algunas correcciones a la polarizabilidad, llegando a la forma de la polarizabilidad que utiliza el programa `ddscat` para los elementos en los que se discretizó la partícula.

4.1.1 La polarizabilidad de Clausius-Mossotti

En el método de la aproximación de dipolos discretos se modela la respuesta del material que conforma la partícula como un conjunto de dipolos con polarizabilidad α , acomodados en una red cúbica simple. Macroscópicamente, el material responde a un campo eléctrico externo con una polarización \vec{P} . En el ámbito de la óptica lineal, tenemos que

$$\vec{P} = \chi_e \vec{E}. \quad (130)$$

A su vez, la susceptibilidad eléctrica macroscópica χ_e está relacionada con la constante dieléctrica $\epsilon(\omega)$ a través de la ecuación (5).

Para asignar una polarizabilidad α a los dipolos, que modele adecuadamente la respuesta macroscópica del material, es necesario establecer una relación entre α y $\epsilon(\omega)$. En esta sección, presentamos el tratamiento estándar para establecer esta relación en una red cúbica simple [Jackson, 1983].

Sin pérdida de generalidad, consideramos el campo eléctrico local sobre un dipolo que se encuentra en el origen de coordenadas. Este campo es la suma del campo externo

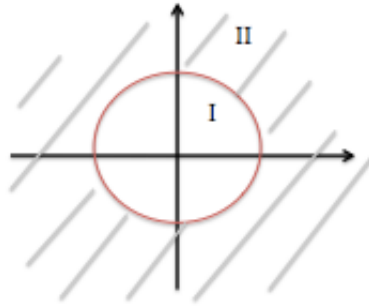


Figura 15. Esfera imaginaria I en la red, inmersa en un medio II.

y otro que resulta de la polarización de todos los otros dipolos. Escribimos entonces que

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \vec{E}_i. \quad (131)$$

Normalmente, se evalúa \vec{E}_i en términos de la suma de dos contribuciones; una de los dipolos cercanos y otra de los lejanos. Para evaluar esta última, se puede considerar el material como un continuo, mientras que para la primera es necesario considerar la discretización del material.

Para evaluar la contribución de los dipolos lejanos, consideramos una cavidad esférica centrada en el origen (en donde está el dipolo de interés) rodeada por el material en cuestión (ver figura 15). La esfera debe ser grande comparada con la distancia entre dipolos, pero pequeña comparada con la longitud de onda. Para evaluar esta contribución, que llamamos II, necesitamos calcular el campo producido por la densidad de carga inducida en la superficie de la esfera por la polarización de los dipolos externos a la cavidad.

Dada la relativa lejanía de los dipolos podemos considerar que \vec{P} es continuo fuera de la cavidad. La densidad de carga inducida por esta polarización, $\nabla \cdot \vec{P}$, es entonces cero, excepto en la frontera, donde la discontinuidad da origen a una densidad de carga superficial $\sigma = -\vec{P} \cdot \hat{n}$, donde \hat{n} es la normal hacia afuera [Jackson, 1983].

Por simplicidad, consideramos \vec{E} a lo largo de z , de manera que \vec{P} , también está en esa dirección. El campo producido por una diferencial de carga en la superficie en la esfera se puede escribir como

$$d\vec{E}_i^{(II)} = -\frac{\sigma}{r^2}d\vec{s}, \quad (132)$$

donde $d\vec{s}$ está en la dirección de \hat{n} .

Dada la simetría del problema, es claro que \vec{E}_i también debe estar a lo largo de z . Basta entonces con calcular esta componente. Escribimos entonces que el campo debido a la región II es

$$\vec{E}_{iz}^{(II)} = -\int_{esfera} -\frac{\vec{P} \cos \theta}{r^2} \cos \theta r^2 d\Omega = \frac{4\pi}{3}\vec{P}. \quad (133)$$

La otra contribución al campo interno es, en general, más difícil de obtener. Ésta se puede escribir de la forma

$$\vec{E}_i^{(I)} = \sum_i \vec{E}(\vec{P}, -\vec{R}_i), \quad (134)$$

donde $\vec{E}(\vec{p}, \vec{r})$ es el campo eléctrico en el origen, debido a un dipolo en la posición \vec{r} , con momento dipolar \vec{p} ,

$$\vec{E}(\vec{p}, \vec{r}) = -\nabla \left(\frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{r^2} \right) = \frac{3(\vec{p} \cdot \vec{r})\hat{r} - \vec{p}}{r^3}. \quad (135)$$

La suma en la ecuación (134) está restringida a los vectores \vec{R}_i dentro de la cavidad. Usando argumentos que dependen de la simetría del problema, Lorentz mostró que para átomos (dipolos) en una red cúbica simple, este término es cero [Jackson, 1983]. Con esto tenemos que

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \left(\frac{4\pi}{3} \right) \vec{P}. \quad (136)$$

El momento dipolar inducido en cada sitio es entonces

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_{loc}, \quad (137)$$

y la polarizabilidad macroscópica está entonces dada por

$$\vec{P} = N\alpha \left[\vec{E} + \frac{4\pi}{3}\vec{P} \right], \quad (138)$$

que se puede reescribir de la siguiente forma

$$\vec{P} = \left[\frac{N\alpha}{1 - (4\pi/3)N\alpha} \right] \vec{E}. \quad (139)$$

Dado que $\vec{P} = \chi_e \vec{E}$, el factor entre paréntesis cuadrados debe ser la susceptibilidad macroscópica χ_e . Se tiene entonces que

$$\chi_e(\omega) = \frac{N\alpha}{1 - (4\pi/3)N\alpha}, \quad (140)$$

y dada la relación (5), encontramos que

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right). \quad (141)$$

Esta es la relación de Clausius-Mossotti. Esta relación constituye una buena aproximación en el límite de longitud de onda larga. Esto es $kd \ll 1$. La representación de un medio continuo de esta manera es apropiada para partículas grandes comparadas con la separación interatómica.

La inspiración física del método DDA se basa en que las propiedades dieléctricas de una sustancia están determinadas por las polarizabilidades de los átomos o moléculas que la componen.

Dado que los puntos polarizables están en una red cúbica simple con constante de red d (separación entre dipolos), $N = \frac{1}{d^3}$, y podemos escribir

$$\alpha^{(CM)} = \frac{3d^3}{4\pi} \left(\frac{n_c^2 - 1}{n_c^2 + 2} \right), \quad (142)$$

donde n_c es el índice de refracción del material. Para una red cúbica infinita, esta ecuación es exacta sólo en el límite estático.

4.1.2 Correcciones a la polarizabilidad

Después de la primera publicación del método DDA por Purcell y Pennypacker [1973], entre 1988 y 1993 se reportaron mejoras a la formulación del método, comenzando con una amplia revisión por Draine en 1988 [Draine, 1988]. Posteriormente, muchos autores han reportado modificaciones y perfeccionado esta técnica. Describimos a continuación, de manera breve, algunas de las correcciones más significativas, hasta llegar a la polarizabilidad que utilizan los programas utilizados. La primera implementación de DDA se basó en la relación de Clausius-Mossotti (CM) descrita en la sección anterior. En esta aproximación la polarizabilidad α esta dada por la ecuación (142) [Purcell y Pennypacker, 1973].

Las secciones transversales de extinción C_{abs} y de absorción C_{ext} , se pueden calcular del campo interno resultante y debe cumplirse que $C_{sca} = C_{ext} - C_{abs}$. Sin embargo, Draine notó que con este formalismo, al incrementar el número de dipolos se tiene mayor error cuando $C_{abs} \gg C_{sca}$ y que los resultados no satisfacen el teorema óptico. Como argumenta Draine [Draine, 1988], este problema se debe a que en el formalismo original no se toman en cuenta efectos de reacción de radiación.

Es conocido que para satisfacer criterios de conservación de energía en la radiación de un dipolo es necesario introducir una parte imaginaria en la polarizabilidad. La polarizabilidad, corregida por efectos de reacción de radiación está dada por

$$\alpha^{(RR)} = \frac{\alpha^{(CM)}}{1 - \left(\frac{2}{3}\right)ik^3\alpha^{(CM)}}, \quad (143)$$

donde $\alpha^{(CM)}$ representa la polarizabilidad de Clausius-Mossotti. Con esta corrección, la sección transversal de extinción calculada con el método del DDA cumple con el teorema óptico. Sin embargo, la polarizabilidad (143) sigue siendo una aproximación de onda larga en la que el campo eléctrico se considera uniforme sobre regiones cúbicas de

volumen d^3 . Esta suposición introduce un error de orden $O[(kd)^2]$. Estudios posteriores han tratado de introducir correcciones válidas a órdenes más altos.

La idea es calcular la polarizabilidad de una red infinita de puntos polarizables y buscar que tenga la misma respuesta que un medio continuo con un índice de refracción complejo determinado. Con base en un cálculo de la relación de dispersión para una red infinita (LDR por sus siglas en ingles), Draine y Goodman [1993] encontraron una expresión para la polarizabilidad $\alpha(w)$ en el límite de longitud de onda larga ($kd \ll 1$), válida hasta términos $O[(kd)^3]$. La expresión para esta nueva polarizabilidad incorporada al método DDA [Draine y Goodman, 1993] es

$$\alpha^{(LDR)} \cong \frac{\alpha^{(CM)}}{1 + \left(\frac{\alpha^{(CM)}}{d^3}\right) [(b_1 + m^2 b_2 + m^2 b_3 S)(kd)^2 - (2/3)i(kd)^3]}, \quad (144)$$

donde $b_1 = -1.891531$, $b_2 = -0.1648469$, $b_3 = -1.7700004$ y $S \equiv \sum_{j=1}^3 (\hat{a}_j \hat{e}_j)^2$. En esta expresión, \hat{a} y \hat{e} son los vectores unitarios de propagación y polarización, respectivamente, y las direcciones $j = 1, 2, 3$ corresponden a los ejes de la red de dipolos. Esta polarizabilidad está optimizada para describir la propagación de la onda en una red infinita, aunque se espera que también sea buena para arreglos finitos. Este formalismo está mejor adaptado a cálculos con arreglos de partículas periódicas que para partículas aisladas.

En 2002, Rahmani, Chaumet y Bryant (RCB) [Rahmani *et al.*, 2002] reportaron un método novedoso para determinar la polarizabilidad de los dipolos. El método está basado en una solución electrostática del problema de esparcimiento. Estos autores consideran una partícula continua en el régimen estático, sujeta a un campo eléctrico uniforme. El campo eléctrico en cualquier punto se relaciona de manera lineal con el campo incidente. Utilizando el tensor de Green, obtienen la polarizabilidad en el límite

estático, de forma que

$$\alpha_j^{(RCB)} = d^3 \left(\frac{m_j^2 - 1}{4\pi} \right) \mathbf{\Lambda}_j^{-1}, \quad (145)$$

donde el tensor de 3×3

$$\mathbf{\Lambda}_j^{-1} \equiv \mathbf{C}_j - \sum_{k \neq j} \vec{A}_{jk} \left(\frac{m_k^2 - 1}{4\pi} \right) d^3 \mathbf{C}_k^{-1} \mathbf{C}_j \quad (146)$$

puede evaluarse e invertirse fácilmente si se conoce el tensor de 3×3 , \mathbf{C}_j , que depende de la posición del dipolo j , de la geometría global de la partícula y de su composición. La polarizabilidad obtenida con la formulación RCB es, por construcción, exacta en el límite estático, pero requiere del conocimiento del tensor \mathbf{C} . En general esto requiere de la solución numérica del problema electrostático. Para geometrías compuestas por medios homogéneos e isotrópicos, y formas simples, el tensor \mathbf{C}_j puede obtenerse analíticamente y no depende de la posición de la partícula. Esto aplica para los casos de elipses, capas infinitas, cilindros infinitos y, en especial, para esferas. Esta solución es válida solo si el tensor es constante dentro de la partícula.

Collinge y Draine [2004] combinaron las aproximaciones LDR y RCB para obtener polarizabilidades que toman en cuenta tanto el caso de longitud de onda finita como las correcciones de campo local en la partícula. En vez de $\alpha^{(CM)}$, adoptaron la polarizabilidad $\alpha^{(RCB)}$ (ecuación (145)) como el término no radiativo en la ecuación (144), que es la polarizabilidad del dipolo j en el límite en el que kd tiende a cero, y aplicaron correcciones $O[(kd)^3]$ basados en la formulación LDR. La polarizabilidad con la corrección de superficie de la relación de dispersión de la red (SCLDR por sus siglas en inglés) está dada por

$$\alpha_j^{(SCLDR)} = \alpha_j^{(RCB)} \left[1 + \left(\frac{\alpha_j^{(RCB)}}{d^3} \right) \mathbf{B} \right]^{-1}, \quad (147)$$

donde la matriz \mathbf{B} está definida por

$$B_{ij} = (b_1 + m^2 b_2 + m^2 b_3 a_i^2 \delta_{ij})(kd)^2 - (2/3)i(kd)^3, \quad (148)$$

donde δ_{ij} es una delta de Kronecker.

Al comparar con la solución analítica de Mie [Mie, 1908], se obtienen soluciones numéricas más precisas que con las otras aproximaciones. La polarizabilidad $\alpha_j^{(SCLDR)}$ es la que se utiliza en los programas *ddscat* y, hasta ahora, parece ser la más exacta para el método DDA.

4.1.3 Solución al problema de esparcimiento

A continuación revisaremos brevemente en que consiste la solución electromagnética del problema de esparcimiento por partículas por medio del método DDA. Considerando que el sistema se ilumina con una onda monocromática, debemos encontrar los momentos dipolares oscilantes \vec{p}_j . Una vez que tenemos estos \vec{p}_j , se calculan las secciones transversales de absorción y esparcimiento.

Para un arreglo finito de dipolos puntuales las polarizaciones de cada subvolumen, se pueden encontrar resolviendo una ecuación matricial. Es decir que, en principio, la única aproximación de este método consiste en reemplazar la partícula sólida por el arreglo de N dipolos puntuales.

El método DDA puede utilizarse con cualquier tipo de iluminación, por ejemplo un haz Gaussiano o algún tipo de haz más complicado. Sin embargo, para nuestros cálculos solo consideramos ondas planas monocromáticas. Consideramos entonces una iluminación representada por la expresión

$$\vec{E}_{in}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - i\omega t)}. \quad (149)$$

Este campo excita el arreglo de dipolos y la radiación de éstos modifica el campo local. Los dipolos están entonces bajo la influencia del campo externo incidente más el campo generado por todos los demás $N - 1$ dipolos. El dipolo j , con polarizabilidad α_j y localizado en la posición \vec{r}_j tiene una polarización

$$\vec{p}_j = \alpha_j \vec{E}_j, \quad (150)$$

donde \vec{E}_j es el campo eléctrico en el dipolo j . Suponemos que cada dipolo radía como un dipolo aislado, pero sujeto al campo producido por todos los demás dipolos. El campo en la posición \vec{r}_j debido al dipolo situado en \vec{r}_k con momento dipolar \vec{p}_k está dado por [Jackson, 1983]

$$\vec{E}_{jk} = -\frac{\omega^2}{c^2} \hat{n}_{jk} \times (\hat{n}_{jk} \times \vec{p}_k) \frac{e^{\frac{i\omega r_{jk}}{c}}}{r_{jk}} + \left(\frac{1}{r_{jk}^3} + \frac{i\omega}{cr_{jk}^2} \right) (3\hat{n}_{jk}(\hat{n}_{jk} \cdot \vec{p}_k) - \vec{p}_k) e^{\frac{i\omega r_{jk}}{c}}, \quad (151)$$

donde $\vec{r}_{jk} = \vec{r}_j - \vec{r}_k$, $r_{jk} = \|\vec{r}_{jk}\|$ y $\hat{n}_{jk} = \frac{\vec{r}_{jk}}{r_{jk}}$.

Representando esta contribución del campo eléctrico como

$$\vec{E}_{jk} = -\tilde{\mathbf{A}}'_{jk} \vec{p}_k, \quad (152)$$

en donde generalmente es necesario incluir efectos de retardo, expresamos el campo eléctrico en el elemento j de la forma

$$\vec{E}_j = \vec{E}_{in,j} - \sum_{k \neq j} \tilde{\mathbf{A}}'_{jk} \vec{p}_k. \quad (153)$$

Definiendo $\tilde{\mathbf{A}}_{jk} = \tilde{\mathbf{A}}'_{jk}$ para $j \neq k$ y los elementos diagonales de la matriz $\tilde{\mathbf{A}}_{jk}$ como $\mathbf{A}_{jj} = \alpha_j^{-1}$, se reduce el problema de esparcimiento a encontrar las polarizaciones \vec{p}_j que satisfagan un sistema de $3N$ ecuaciones lineales complejas con $3N$ incógnitas ($\vec{p}_x(\vec{r}_j)$, $\vec{p}_y(\vec{r}_j)$, $\vec{p}_z(\vec{r}_j)$). Tenemos que el problema se reduce a resolver la ecuación matricial

$$\sum_{k=1}^N \tilde{\mathbf{A}}_{jk} \vec{p}_k = \vec{E}_{in,j}. \quad (154)$$

Los momentos dipolares \vec{p}_j , que son desconocidos, se encuentran resolviendo la ecuación matricial (154) para todos los dipolos ($j = 1, \dots, N$). El problema se puede interpretar como un ecuación de matrices del tipo $\mathbf{A}\vec{x} = \vec{b}$. Usualmente el sistema de ecuaciones se resuelve utilizando el método de gradiente conjugado complejo. La forma del sistema permite la solución, casi simultánea, de problemas con varios campos incidentes sin incrementar considerablemente el tiempo de cómputo. La principal complejidad para encontrar la solución estriba en que la matriz $\tilde{\mathbf{A}}$ es muy grande, aunque tiene muchos elementos que son cero. La descomposición LU es el método que se utiliza normalmente para resolver problemas con un número N de dipolos que no es muy grande. Sin embargo, esto solamente ocurre para granos moleculares o partículas extremadamente pequeñas. Para partículas más grandes, el número de dipolos puede crecer mucho y, con la descomposición LU, el tiempo computacional requerido aumenta progresivamente, pues es proporcional a N^3 .

Una vez que se ha resuelto la ecuación y se conocen los momentos dipolares \vec{p}_j , las secciones transversales de absorción y extinción se evalúan con las expresiones [Draine, 1988]

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{|\vec{E}_0|^2} \sum_{j=1}^N \Im(\vec{E}_{in,j}^* \cdot \vec{p}_j), \quad (155)$$

$$C_{abs} = \frac{4\pi k}{|\vec{E}_0|^2} \sum_{j=1}^N \left\{ \Im [\vec{p}_j \cdot (\alpha_j^{-1})^* \vec{p}_j^*] - \frac{2}{3} k^3 |\vec{p}_j|^2 \right\}. \quad (156)$$

La sección transversal de esparcimiento se obtiene a través de la relación $C_{sca} = C_{ext} - C_{abs}$. También se puede obtener la sección transversal diferencial de esparcimiento a partir de los momentos dipolares \vec{p}_j . En la región de campo lejano el campo eléctrico esparcido está dado por [Draine, 1988]

$$\vec{E}_{sca}(\vec{r}) = \frac{k^2 e^{ikr}}{r} \sum_{j=1}^N e^{(ik\hat{r}\cdot\vec{r}_j)} [(\hat{r} \times \vec{p}_j) \times \hat{r}]. \quad (157)$$



Figura 16. Ejemplo de contornos generados utilizando la superfórmula de Gielis. Bajo las figuras se muestran los valores de los parámetros m, n_1, n_2, n_3 utilizados en cada caso.

Una manera alternativa de obtener C_{sca} consiste en integrar la intensidad esparcida y normalizarla por la potencia incidente.

4.2 Generación de contornos de partículas

La superfórmula de Gielis [2003] permite generar curvas cerradas muy variadas modificando solamente cuatro parámetros. Con ella, se pueden obtener geometrías que van desde círculos hasta curvas con muchas esquinas. La superfórmula se puede escribir de la siguiente manera [Tassadit *et al.*, 2011]

$$r(\theta) = r_{int} \left[\left| \frac{\cos(\frac{m\theta}{4})}{a} \right|^{n_2} + \left| \frac{\sin(\frac{m\theta}{4})}{b} \right|^{n_3} \right]^{-\frac{1}{n_1}}, \quad (158)$$

donde m, n_1, n_2, n_3 son los parámetros reales que definen la geometría y r_{int} es un parámetro que define las dimensiones de la partícula. La figura 16 muestra algunas de las formas que se pueden obtener en dos dimensiones con esta fórmula, junto con los parámetros utilizados para obtenerlas.

En este trabajo utilizamos la superfórmula para generar perfiles de partículas de varias formas y realizar cálculos de esparcimiento. El uso de esta fórmula analítica en el programa *ddscat* permite realizar estudios de esparcimiento con partículas de formas muy variadas. De especial interés para nosotros es la generación de secciones transversales variadas para partículas con geometrías cilíndricas. Una de las contribuciones de este trabajo fue incorporar una rutina con la superfórmula de Gielis [2003] al programa *ddscat*.



Figura 17. Ilustración del tipo de partículas estudiadas. Se ilustra también la discretización con entidades polarizables.

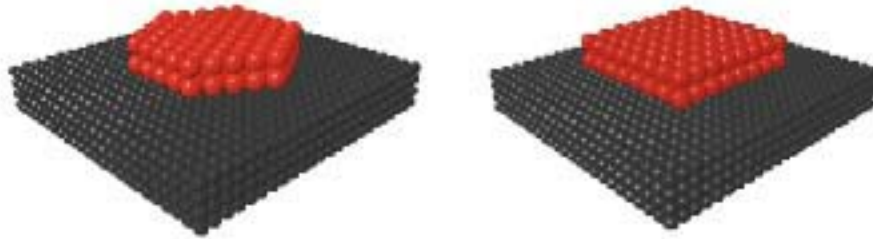


Figura 18. Ilustración de partículas soportadas por sustratos.

La figura 17 muestra esquemáticamente la formación de las estructuras utilizando dipolos y la superfórmula. Una vez que se tiene la base de la partícula, se hace crecer a lo largo del eje perpendicular a ésta. Las partículas pueden estar aisladas (figura 17) o sobre un sustrato, como se ilustra en la figura 18.

4.3 Validación y límites

Para evitar efectos de esparcimiento o difracción por el arreglo de entidades polarizables, la separación entre ellas debe ser mucho menor que la longitud de onda de incidencia y que las dimensiones de la partícula.

El volumen de una celda cúbica unitaria en el arreglo de dipolos es d^3 . Esta celda unitaria se repite periódicamente para llenar la partícula, que tiene un volumen V . La partícula contiene N celdas cúbicas con volumen d^3 cada una y, por lo tanto, N dipolos

puntuales polarizables, de manera que $V = Nd^3$. El número de entidades polarizables por unidad de volumen es entonces $\frac{1}{d^3}$.

Así como resultó conveniente expresar el esparcimiento por partículas esféricas en términos de un parámetro de tamaño $x = ka$, donde k es el número de onda y a el radio de la esfera, es conveniente definir un parámetro de tamaño para partículas de otras formas. Para esto, consideramos una esfera con el mismo volumen que la partícula de interés, de manera que $V = Nd^3 = \frac{4}{3}\pi a^3$. Podemos entonces definir, para nuestra partícula un radio equivalente

$$a_{eq} = \left(\frac{4\pi}{3N} \right)^{-1/3} d. \quad (159)$$

Esto nos permite definir un parámetro de tamaño $x = ka_{eq}$ para nuestra partícula.

Para el caso de partículas bidimensionales (invariantes en una dirección) se define el radio equivalente en términos de la superficie del círculo, que representa la sección transversal del cilindro infinito.

De gran importancia para el método DDA es la selección del parámetro de red d . Dado que

$$d = \left(\frac{4\pi}{3N} \right)^{1/3} a_{eq}. \quad (160)$$

Si la discretización es adecuada, los resultados que se obtienen no deben depender del valor específico de d . Por ejemplo, si el parámetro de tamaño x se mantiene constante, debemos obtener siempre el mismo patrón de esparcimiento, aunque el número de dipolos cambie. Es decir que, para una longitud de onda fija y un radio equivalente fijo, un cambio en el número de dipolos debe producir el mismo patrón de esparcimiento.

Para evitar efectos de difracción y esparcimiento en la red de dipolos, es importante que el parámetro de red $d \ll \lambda$. Es decir que $kd \ll 2\pi$. Para un material con índice de refracción complejo n_c , $k = n_c \frac{\omega}{c}$, donde $\frac{\omega}{c}$ es el número de onda en el vacío. Debe

entonces cumplirse que

$$|n_c| \frac{\omega}{c} d \ll 2\pi. \quad (161)$$

A través de experimentos numéricos, se ha sugerido que para tener buenos resultados, debe cumplirse que

$$|n_c| \frac{\omega}{c} d \leq 0.5. \quad (162)$$

Adicionalmente, el número de dipolos N debe ser grande para describir adecuadamente la estructura. Se debe cumplir entonces que $N > (4\pi/3) |n_c|^3 (ka_{eq})^3$. Objetos con valores grandes del índice de refracción o con valores de ka_{eq} grandes requieren de un gran número de dipolos para representar la estructura. Draine [1988] muestra que aún en el límite $kd \rightarrow 0$, las polarizaciones son muy grandes en la superficie de una monocapa de dipolos de una pseudoesfera. Errores similares ocurren en partículas con otras geometrías. Cuando $|n_c| \gg 1$ el método DDA puede sobreestimar el valor de la sección transversal de absorción aún en el límite $|n_c| kd < 1$.

4.3.1 Cilindro infinito

Para validar los cálculos basados en el programa `ddscat`, calculamos el esparcimiento por un cilindro infinito. El sistema consiste de un arreglo periódico infinito, cuya celda unitaria está representada por una monocapa de dipolos en forma de disco. La celda se replica a lo largo del eje perpendicular al disco, como se ilustra en la figura 19.

El cilindro se ilumina con una onda plana cuyo vector de propagación \vec{k}_0 hace un ángulo α_0 con el eje del cilindro. Debido a la invariancia del sistema a lo largo de este eje, la componente del vector de propagación en esa dirección se conserva. La luz esparcida describe entonces un cono, definido por un ángulo $\alpha_s = \alpha_0$, como se muestran en la figura 19. Para los cálculos, consideramos una onda plana monocromática con

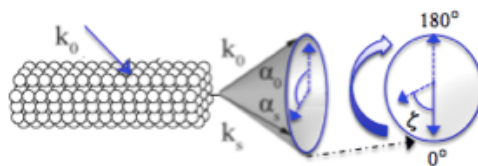


Figura 19. Diagrama esquemático del esparcimiento por un cilindro. Se ilustra el cono de esparcimiento y el ángulo de esparcimiento.

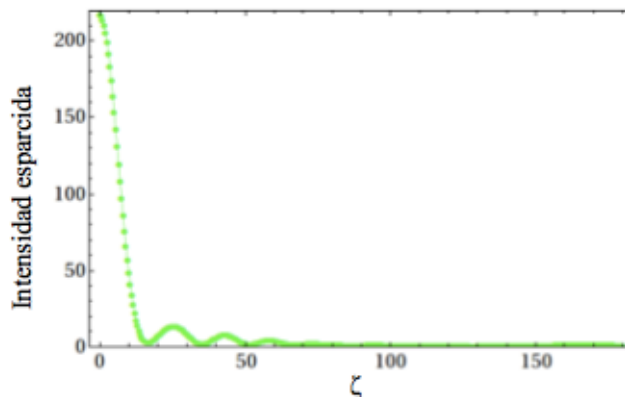


Figura 20. Intensidad de luz esparcida angularmente por un cilindro infinito con parámetro de tamaño $x = 25$.

longitud de onda 628 nm un ángulo de incidencia $\alpha_0 = 60^\circ$. El parámetro de tamaño x del sistema fue $\frac{\pi D}{\lambda} = 25$, donde D es el diámetro del cilindro y λ la longitud de onda de la luz incidente.

En la figura 20 mostramos resultados para la intensidad de luz esparcida a lo largo del cono, como función de un ángulo medido a partir de la dirección de incidencia (ver figura 19). Los resultados corresponden a iluminación con luz no polarizada. Dada la simetría del problema, solamente se presentan resultados para la mitad del cono de esparcimiento.

Nuestros cálculos convergen bien con la condición $|n_c| \frac{\omega d}{c} = 0.436$ y son indistinguibles con los obtenidos por Draine y Flatau [2008] para cilindros infinitos. Vale la pena mencionar que en nuestros cálculos utilizamos la superfórmula para formar el disco que se reproduce periódicamente para formar el cilindro infinito. Esto mues-

tra que es posible utilizar la superfórmula en combinación con el `ddscat` para estudiar nanoestructuras invariantes en una dirección.

4.3.2 Esfera homogénea

Como un segundo ejemplo de validación de la herramienta numérica utilizada, consideramos el esparcimiento por partículas esféricas. En este caso es posible realizar comparaciones con la teoría de Mie. Para esto, realizamos cálculos de la distribución angular, cálculos espectrales de la eficiencias de extinción y cálculos de campo cercano. Consideramos tanto esferas dieléctricas como esferas de oro y plata.

Primero consideramos una esfera de 423 nm de radio e índice de refracción $n_c = 1.33 + i0.01$, iluminada por una onda plana monocromática no polarizada con longitud de onda de 532 nm. El parámetro de tamaño es entonces $x = ka = 5$. Los resultados para la distribución angular de esparcimiento se muestran en la figura 21. La curva de la intensidad de esparcimiento en función del ángulo de esparcimiento, es indistinguible con cálculos reportados por Goodman y Draine [1991] quien compara en su artículo sus resultados con la solución de Mie.

Consideramos ahora cálculos espectrales con una esfera metálica de 10 nm de diámetro embebida en aire. Se ilumina la partícula con una onda plana con polarización lineal a lo largo del eje y y exploramos la precisión de los resultados al cambiar N . Los resultados se muestran en la figura 22 para el oro y la plata. Estas curvas se deben comparar con los resultados de Mie presentados en la figura 10. Se observa que si no se tiene el suficiente número de dipolos para modelar la geometría pueden aparecer resonancias espurias debido a efectos de muestreo. Por ejemplo, para la plata se observa claramente lo que parecería ser un modo resonante alrededor de los 680 nm, pero esto se debe a una mala discretización; sabemos (de la teoría de Mie, en la figura 10) que para este

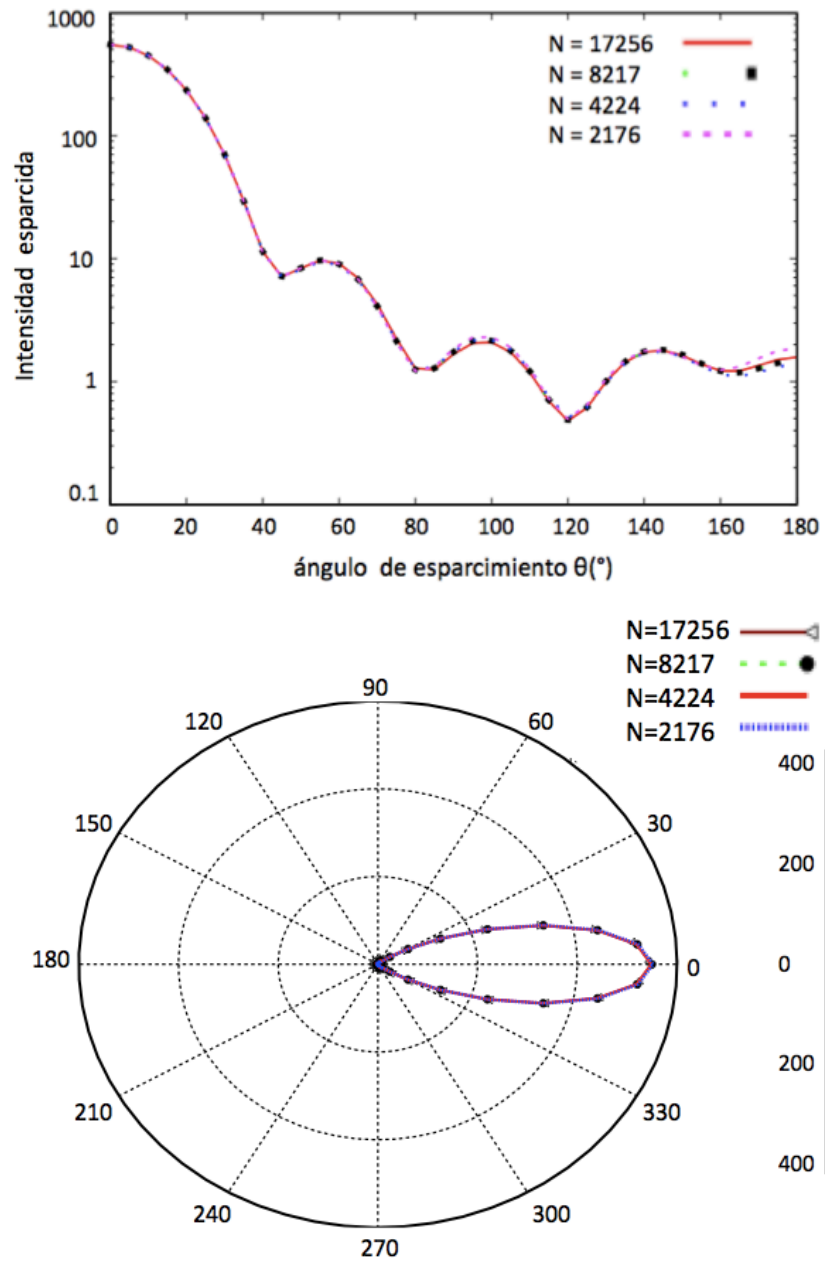


Figura 21. Esparcimiento por una esfera con índice de refracción $n_c = 1.33 + 0.01i$ para $x = ka = 5$. En escala logarítmica y distribución radial.

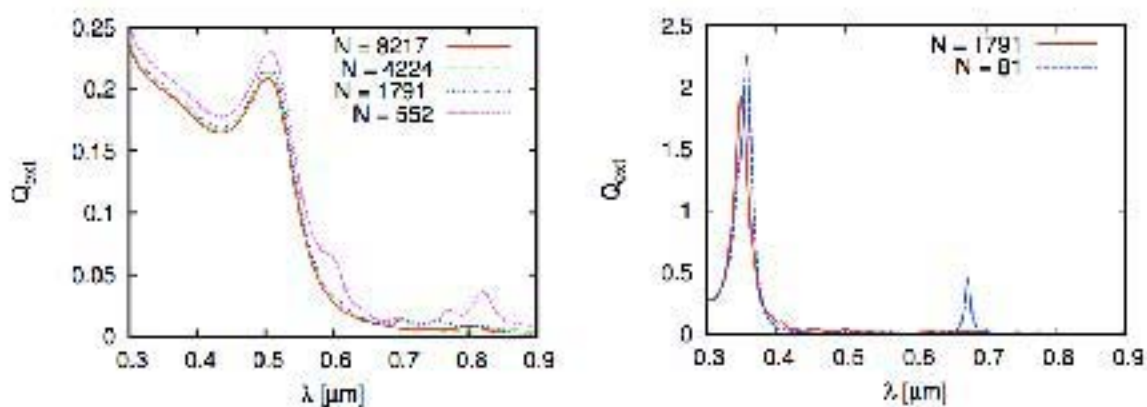


Figura 22. Curvas espectrales de la eficiencia de extinción de esferas de oro (izquierda) y plata (derecha) de 10 nanómetros de diámetro embebidas en aire. Se indica el número de dipolos N utilizado en el cálculo.

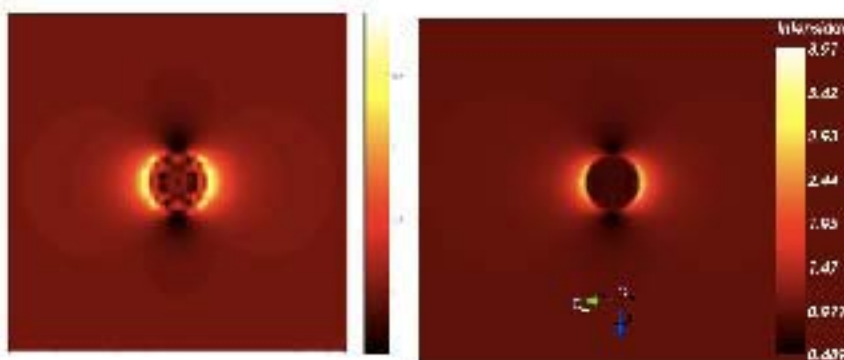


Figura 23. Mapas de intensidad de campo cercano para una esfera de oro de 10 nm de diámetro embebida en aire iluminada con una onda plana monocromática de izquierda a derecha con polarización lineal a lo largo de y .

sistema solo se tiene un modo ubicado alrededor de los 350 nm.

La figura 23 muestra mapas de la intensidad del campo cercano para una esfera de oro de 10 nm embebida en aire en donde exploramos los efectos de discretización. Consideramos iluminación por una onda plana de 503 nm con polarización lineal a lo largo del eje y , justo en la resonancia del modo dipolar plasmónico del sistema. En la figura del lado izquierdo se observan efectos de discretización en el interior de la partícula. El lado derecho de la figura 23 muestra que al aumentar el número de dipolos se tiene mejor definición en los cálculos de campo cercano.

Capítulo 5

Plasmones de superficie localizados

En este capítulo presentamos resultados de cálculos obtenidos utilizando el método de la aproximación de dipolos discretos. Para generar los contornos de las partículas utilizamos la superfórmula de Gielis [2003]. Consideramos esferas, discos y barras, con secciones transversales no circulares.

En todos los casos presentados hemos considerado partículas metálicas en aire, iluminadas con luz linealmente polarizada. Para la función dieléctrica de los metales utilizaremos los ajustes discutidos en el capítulo 2. Denotamos por I_p la distribución angular de la intensidad esparcida normalizada por la irradiancia incidente. El subíndice p indica que la polarización de la luz incidente es paralela al plano de esparcimiento. La intensidad normalizada se puede escribir en términos de la amplitud de esparcimiento definida en el capítulo 3. En términos de los elementos de la matriz de esparcimiento tenemos que $I_p = |S_1|^2$.

En la primera sección de este capítulo se presentan cálculos de campo cercano para esferas. Para escoger la longitud de onda de la iluminación, nos apoyamos en los resultados espectrales para la eficiencia de extinción presentados en el capítulo 3. En las secciones posteriores presentamos cálculos para partículas no esféricas. En particular, consideramos partículas en forma de discos. Es decir, partículas cuya altura es pequeña comparada con el diámetro de la base. Variamos después la altura hasta llegar a el caso de barras cuya longitud es grande comparada con sus dimensiones transversales. Exploramos también el efecto de cambiar la sección transversal de partículas en forma

de barra con longitud fija. Se presentan primero curvas espectrales de extinción para después presentar mapas de intensidad de campo cercano en la región de resonancia.

5.1 El campo cercano

En esta sección presentamos cálculos del campo cercano esparcido por partículas esféricas metálicas, comenzando con partículas cuyas dimensiones son del orden de la longitud de onda de la luz incidente y terminando con partículas pequeñas comparadas con la longitud de onda. Este tipo de problema ya fue estudiado en el capítulo 3, pero con base en la teoría de Mie. En este capítulo lo hacemos con el método DDA, enfocándonos sobre cálculos de campo cercano.

Iniciamos revisando los resultados mostrados en la figura 7 del capítulo 3, donde se presenta la eficiencia de extinción para una esfera de plata de 200 nm de diámetro. La curva espectral muestra tres resonancias, que ocurren longitudes de onda de 350 nm, 394 nm y 576 nm. En las figuras 24, 25, y 26 presentamos mapas de la intensidad de campo cercano en la vecindad de la esfera de plata al iluminarla con luz con estas tres longitudes de onda, respectivamente. Para cada longitud de onda se calculó también el diagrama angular de la intensidad esparcida. La incidencia es de izquierda a derecha, como se indica en los mapas de intensidad de campo cercano. En el mapa de intensidad mostrado en la figura 24, vemos que el campo no alcanza a penetrar toda la partícula de 200 nm y se observa una intensificación cerca de la superficie. En la distribución angular de campo lejano la irradiancia esparcida presenta un lóbulo principal orientado en la dirección de incidencia de la onda incidente, lo cual es representativo de lo que pasa con partículas grandes.

En la figura 25 se muestran resultados de campo cercano y de la irradiancia esparcida

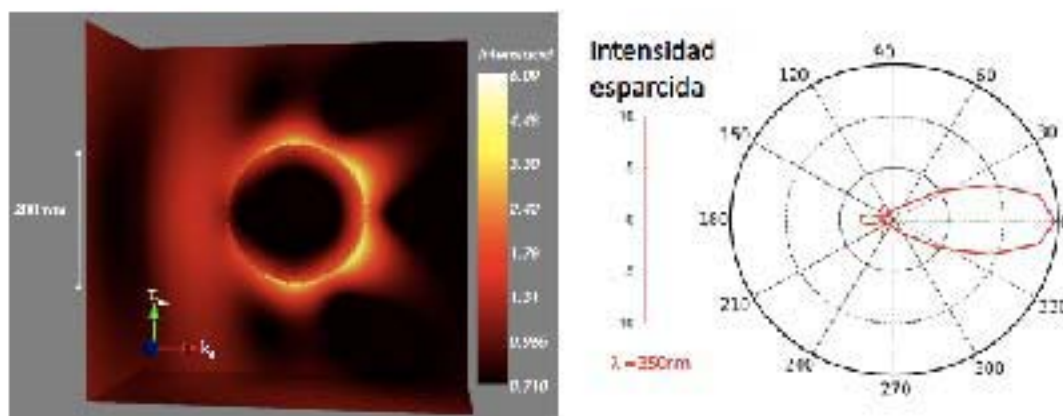


Figura 24. Mapa de intensidad de campo cercano para una esfera de plata de 200 nm de diámetro iluminada con luz con una longitud de onda de 350 nm. Se muestra también un diagrama polar de la intensidad esparcida en el campo lejano normalizada por la irradiancia incidente.

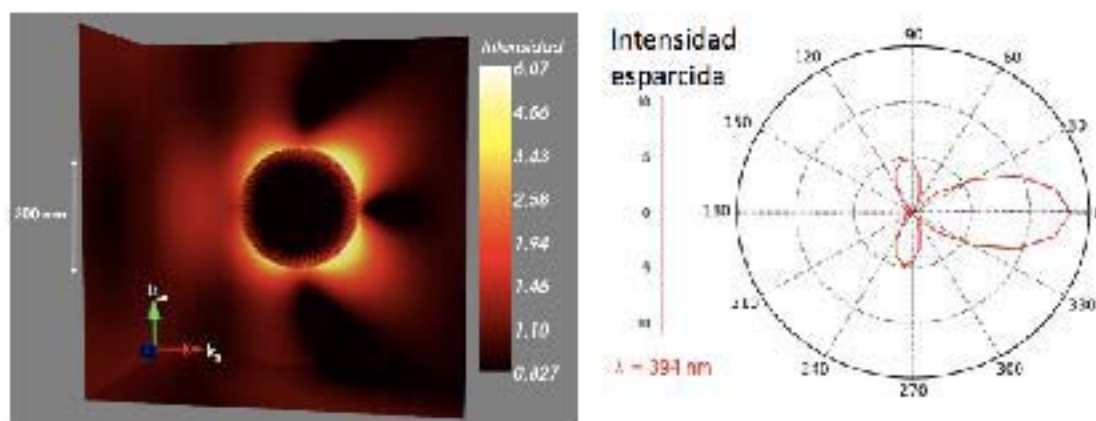


Figura 25. Mapa de intensidad de campo cercano para una esfera de plata de 200 nm de diámetro iluminada con luz con una longitud de onda de 394 nm. Se muestra también un diagrama polar de la intensidad esparcida en el campo lejano normalizada por la irradiancia incidente.

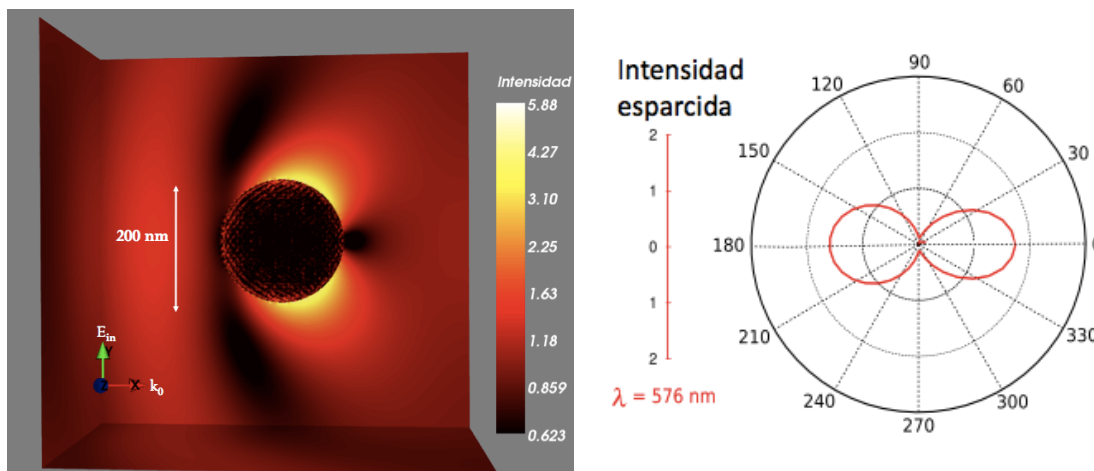


Figura 26. Mapa de intensidad de campo cercano para una esfera de plata de 200 nm de diámetro iluminada con luz con una longitud de onda de 576 nm. Se muestra también un diagrama polar de la intensidad esparcida en el campo lejano normalizada por la irradiancia incidente.

en campo lejano para la longitud de onda de 394 nm. Como en el caso anterior, vemos que el campo no alcanza a penetrar toda la partícula e incluso penetra menos que para la longitud de onda de 350 nm. En el mapa de campo cercano se aprecia lo que pareciera ser una distribución cuadrupolar, mientras que en el diagrama angular de esparcimiento, además del lóbulo de esparcimiento hacia adelante, se observan dos lóbulos perpendiculares a esta dirección.

En la figura 26 se muestran resultados de campo cercano e irradiancia esparcida en campo lejano para una esfera iluminada con luz de longitud de onda de 576 nm. En este caso, el campo penetra aún menos dentro de la partícula. Vemos también que el diagrama angular de esparcimiento en el campo lejano tiene la forma típica de la radiación dipolar y que el mapa de campo cercano es consistente con esta idea, mostrando intensificación de campo en lo que podríamos llamar el norte y sur de la partícula.

Para la esfera de plata de 200 nm de diámetro, la resonancia más intensa que se observa en la figura 7 ocurre a una longitud de onda de 394 nm. De la forma de campo

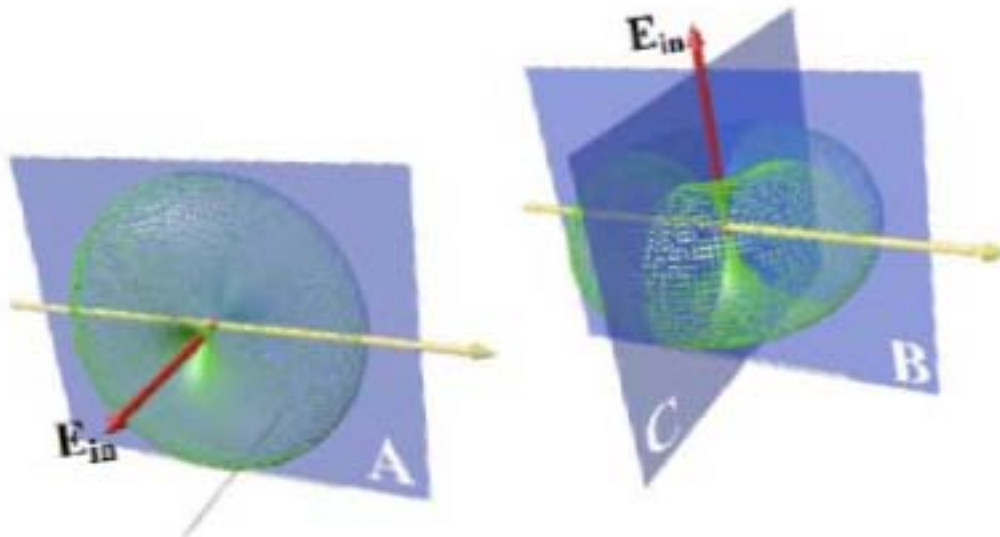


Figura 27. Ilustración de la radiación dipolar para incidencia con luz linealmente polarizada. Se ilustran los planos A, B y C que cortan la figura del patrón de radiación.

cercano y lejano que tenemos en la figura 25, vemos que la excitación no corresponde al modo dipolar, sino que más bien parece dominar el modo cuadrupolar. Por otro lado para una longitud de onda de 576 nm la excitación parece ser dipolar, lo que indica que este modo se corre más de 200 nm al rojo, comparado en el caso de partículas pequeñas (figura 10). La resonancia que ocurre a 350 nm parecería tener más que ver con el modo octupolar.

Consideramos ahora partículas más pequeñas, del orden de 10 nm de diámetro. Como se discutió en la sección 3.3, para partículas de estas dimensiones se espera que la principal contribución se deba al modo dipolar. Es decir que el modo dipolar debe predominar sobre las contribuciones de otros modos como el cuadrupolar o el octupolar.

En la figura 27 mostramos planos ortogonales que cortan a la partícula por el centro, indicando los planos de observación A, B y C, en los que la radiación dipolar se visualizará de forma distinta. Si la figura se corta con un plano perpendicular al campo eléctrico incidente se estaría observando un círculo en el plano A. Si se hace el corte en el plano definido por la dirección de la onda incidente y la dirección de polarización,

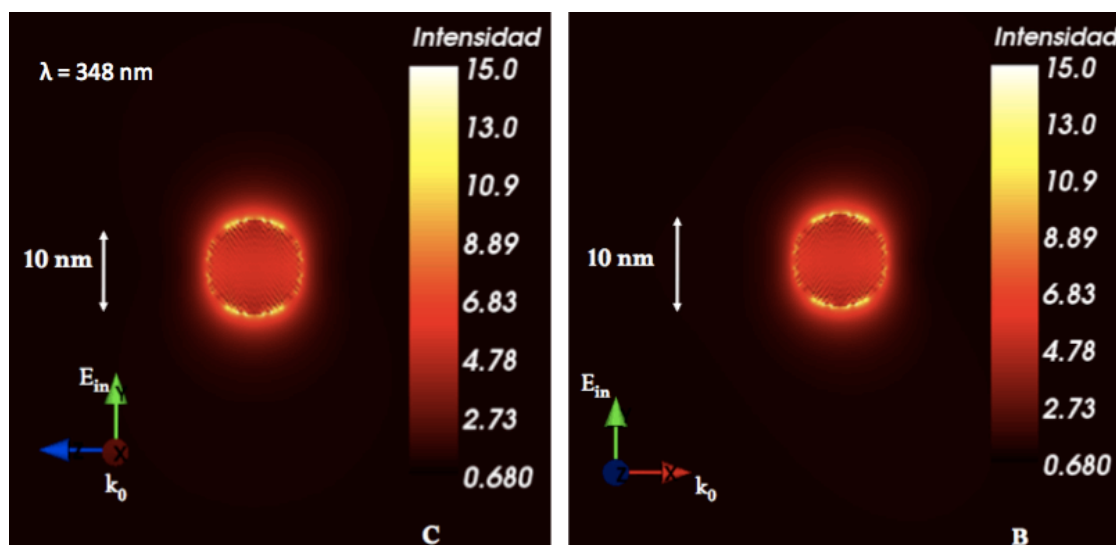


Figura 28. Mapa de intensidad del campo cercano en escala lineal, para una esfera de plata de 10 nm de diámetro iluminada con luz de una longitud de onda de 348 nm (en la resonancia del sistema). Se muestran dos planos de visión: el plano donde incide la onda y el plano perpendicular.

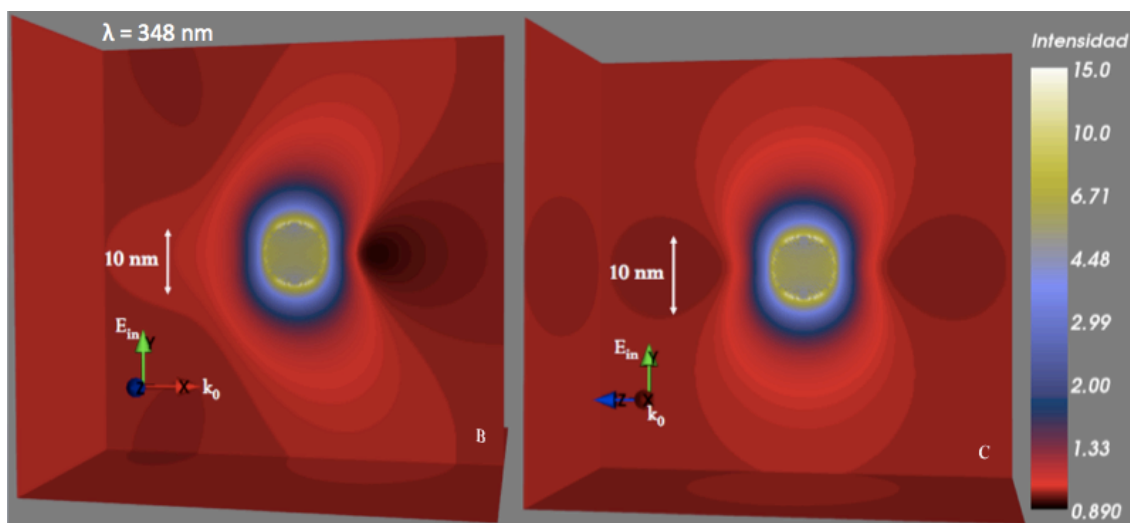


Figura 29. Mapa de intensidad del campo eléctrico en escala logarítmica, para una esfera de plata de 10 nm de diámetro iluminada con luz con longitud de onda de 348 nm (en la resonancia del sistema). Se muestran dos planos de visión: el plano donde incide la onda y el plano perpendicular.

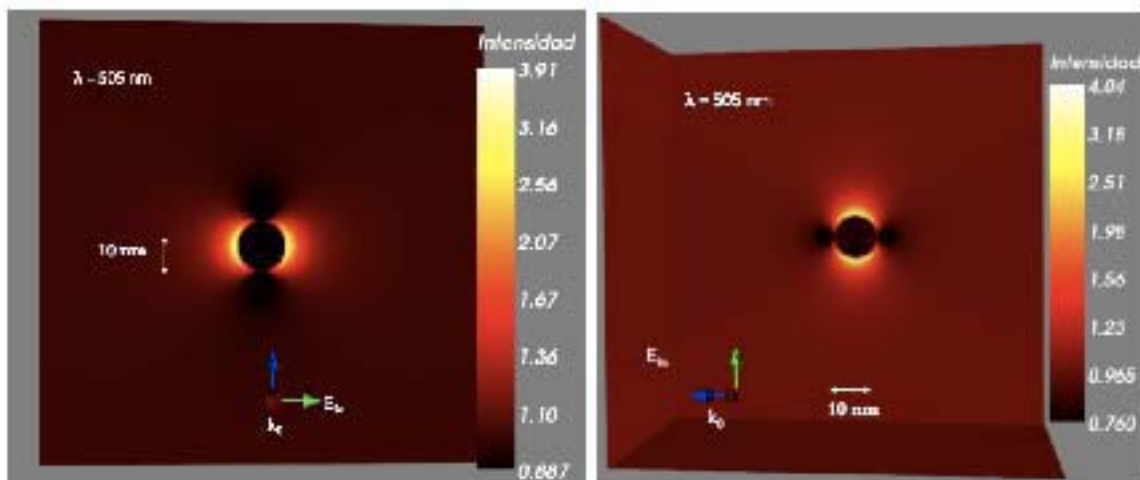


Figura 30. Mapa de intensidad de campo cercano, para una esfera de oro de 10 nm de diámetro iluminada con una longitud de onda 505 nm. La escala es logarítmica.

tenemos el plano B, y si cortamos esta figura con un plano perpendicular a la onda incidente y paralelo al campo incidente tenemos el plano de visión C. En estos dos planos, B y C, se observa una especie de ocho que es característico de la radiación dipolar, y en el que se aprecian dos lóbulos saliendo de la partícula en dirección perpendicular a la dirección de vibración del campo eléctrico incidente.

En la curva espectral de la eficiencia de extinción para una esfera de plata de 10 nm que se presenta en la figura 10, vemos una resonancia bien definida en los 348 nm. Presentamos en la figura 28 cálculos de campo cercano en escala lineal para esta longitud de onda. La figura de la izquierda representa un corte que pasa por el centro de la partícula, en un plano definido por la dirección de incidencia \vec{k}_0 y la dirección del campo eléctrico de la onda incidente \vec{E}_{in} . La figura de la derecha representa un corte en un plano perpendicular a la dirección de la onda incidente. En esta escala se resalta la estructura del campo dentro de la partícula. Como en este caso la profundidad de piel es más grande que la partícula, el campo tiene el mismo efecto sobre las cargas libres de toda la partícula y esto tiene como consecuencia una intensificación del campo

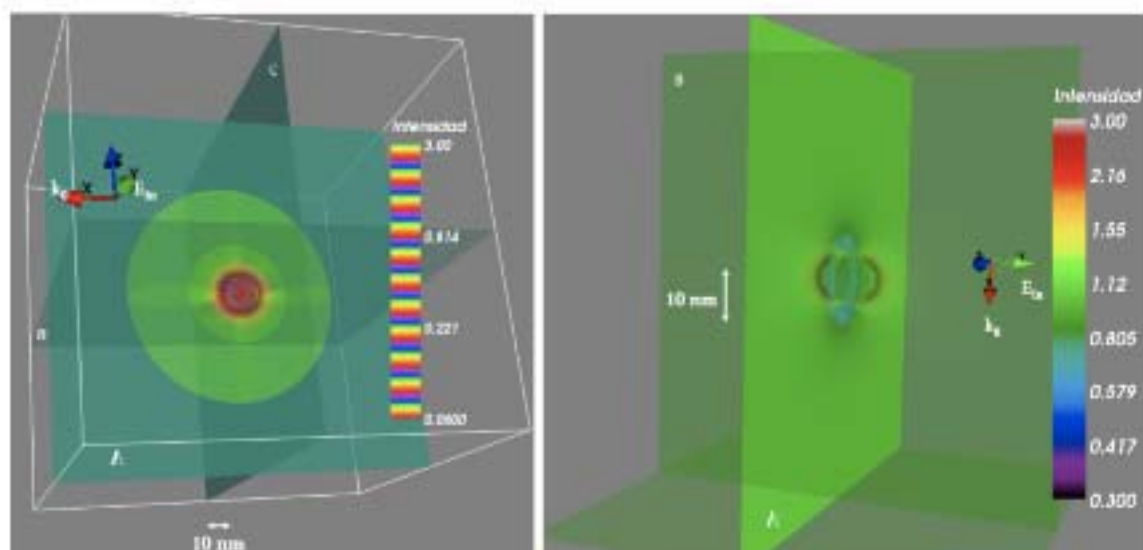


Figura 31. Mapa de intensidad del campo eléctrico para una esfera de oro de 10 nm de diámetro iluminada con luz de una longitud de onda de 505 nm. Se ilustran los planos A, B y C en las figuras que muestran planos ortogonales que cortan la partícula como en la figura 27.

excitado en los extremos de la partícula en la dirección del campo incidente \vec{E}_{in} .

La figura 10 muestra el mismo cálculo pero en una escala logarítmica. En esta escala (figura 10), en el mapa de la izquierda se alcanza a ver el mismo efecto que se observa con partículas más grandes, que consiste en que la intensidad de campo eléctrico se carga hacia la derecha, es decir, en la dirección de la onda incidente. En el mapa de la derecha observamos en cambio una radiación de campo simétrica y típica de un dipolo oscilante. Escogimos en este caso un mapa de intensidad en escala logarítmica para mostrar la distribución de campo en zonas menos intensas.

Para explorar el efecto de la profundidad de piel consideramos ahora partículas esféricas de oro de 10 nm de diámetro. Escogemos iluminarla con luz de una longitud de onda de 505 nm, que representa la resonancia de este sistema, como se puede ver en la figura 10. Dado que la profundidad de piel del oro a esta longitud de onda es menor que para la plata, el campo penetra menos en la partícula.

La figura 31 muestra cálculos de la intensidad de campo cercano de la esfera de oro

de 10 nm iluminada a la longitud de onda de resonancia. La parte izquierda de la figura 31 muestra el plano de visión A, con el vector de campo eléctrico saliendo de la página. Los planos B y C cortan la dona de la figura que representa la radiación dipolar. Vemos que los dos lóbulos que se forman en cada plano B y C son ortogonales al vector de campo eléctrico. El mapa de intensidad de la derecha de la figura 31 muestra en el plano B que el campo se distribuye a lo largo del vector del campo eléctrico para la zona cercana a la partícula. Sólo en zonas muy cercanas a la superficie de la partícula se observa esta distribución de campo orientada con la dirección de vibración del campo incidente.

De los resultados del capítulo 3 y los que presentamos en esta sección podemos concluir que las partículas metálicas esféricas de unos cuantos nanómetros presentan resonancias de plasmón localizado. Los colores bien definidos que se aprecian en coloides con partículas de entre 10 y 50 nm son debidos a resonancias del modo dipolar. En el caso de partículas esféricas más grandes se presenta resonancias de más alto orden. No siempre la resonancia más intensa es debida al modo dipolar.

Si nos mantenemos en tamaños en los que el modo dipolar es el dominante, al aumentar un poco el diámetro de la esfera el pico de la resonancia se mueve ligeramente hacia el rojo (figura 11), pero normalmente no más de unos 25 nm. Al aumentar más el diámetro de la partícula, se presentan otros modos del plasmón localizado. Es posible sintonizar diferentes frecuencias de resonancia sin cambiar el material de la esfera ni el del medio en el que ésta está embebida. Sin embargo, el intervalo sobre el que se puede sintonizar la resonancia no es muy amplio (figura 11). La geometría, por otro lado, permite una sintonización más amplia. El método de la aproximación de dipolos discretos es adecuado para tratar también el caso de partículas no esféricas. A continuación presentamos cálculos para estudiar el efecto de modificar la geometría del

sistema, manteniéndonos en el régimen dipolar.

5.2 Influencia de la forma de la partícula en la resonancia

En esta sección presentamos cálculos de esparcimiento de partículas metálicas con geometrías no esféricas. El estudio se enfocó al caso de geometrías con simetría cilíndrica, variando la forma de la sección transversal del cilindro. Para generar analíticamente la curva que define la sección transversal de la partícula utilizamos la superfórmula de Gielis [2003]. Estudiamos también los efectos de variar las dimensiones de la partícula, y en particular, la longitud y la sección transversal. Comenzamos estudiando geometrías en forma de discos. Es decir, partículas cuya altura es pequeña comparada con la sección transversal y nos concentramos primero sobre el efecto de la forma de la sección transversal. Después, incrementamos la altura del cilindro y estudiamos los modos que se pueden excitar a lo largo de éste. Analizamos posteriormente el efecto del material en las resonancias y, por último, ilustramos el efecto de colocar la partícula sobre un sustrato.

5.2.1 Partículas en forma de discos

Comenzamos el estudio explorando el efecto en la eficiencia de extinción, de cambiar la sección transversal de las partículas en forma de discos. Consideramos partículas con base circular, en forma de pentágono, de cuadrado, de triángulo, de estrella y cuadrado con los lados hundidos. Las partículas son de oro y tienen una sección transversal característica del orden de 10 nm; con esto, queremos decir que el contorno está inscrito en un círculo de 10 nm de diámetro. Las partículas se iluminan de manera perpendicular al disco, como se indica en la figura 32. Para los cálculos utilizamos entre 15000 y 18000 dipolos.

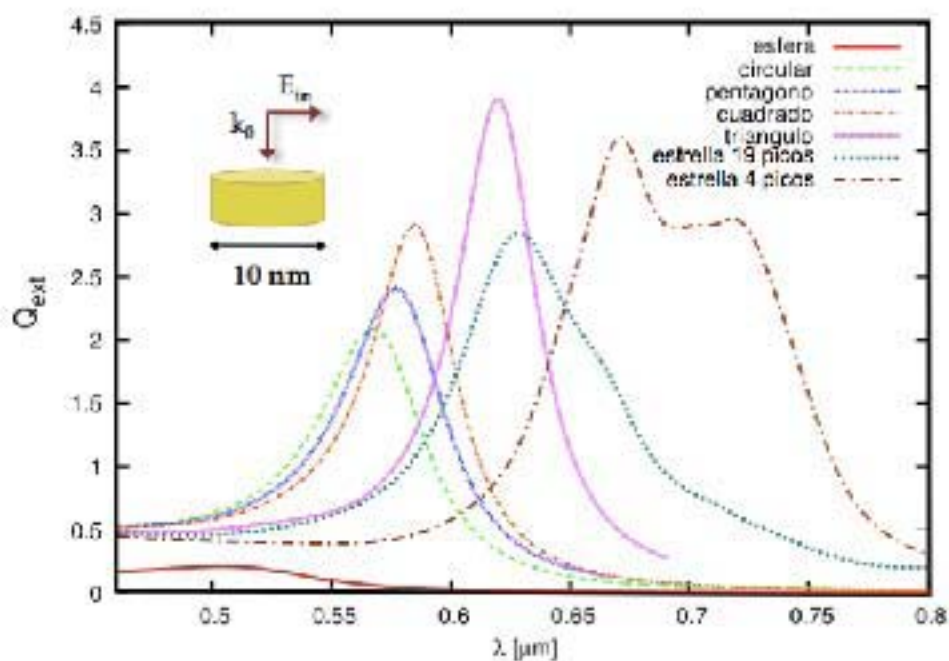


Figura 32. Curva espectral de eficiencia de extinción para partículas de oro en forma de disco y diferentes secciones transversales. Como referencia las dimensiones características de la sección transversal son de aproximadamente 10 nm.

Los resultados para la eficiencia de extinción se muestran en la figura 32. Como referencia también se gráfica el caso de una esfera de oro de 10 nm de diámetro. Observamos que al cambiar de esfera a cilindro con sección transversal circular tenemos un aumento considerable en la eficiencia, además de un corrimiento al rojo por más de 60 nm; la resonancia ocurre ahora a los 556 nm. Manteniendo la geometría de disco, pero cambiando la sección transversal a un pentágono, se observa un corrimiento de más de 10 nm en el pico de resonancia. Al cambiar la geometría a un prisma cuadrangular vemos que la eficiencia aumenta, observándose un corrimiento aún mayor; la resonancia se ubica ahora en 585 nm. Se obtiene un corrimiento todavía mayor para partículas con una sección transversal triangular. En este caso la resonancia se presenta en 619 nm.

Comparando los resultados de la partícula con sección transversal circular con los de una partícula con sección transversal con forma de estrella con 19 picos, vemos

que la curva espectral se ensancha considerablemente y que aparece lo que pareciera ser otro modo que no se resuelve bien. Vemos también que disminuye la eficiencia del modo resonante principal. Si deformamos un cuadrado, haciendo las esquinas más pronunciadas el hundir las caras de éste, se observa un corrimiento al rojo considerable y se presenta otro modo resonante. El primer modo está ubicado alrededor de 671 nm y el segundo al rededor de los 725 nm.

Utilizando los resultados obtenidos en la figura 32, calculamos mapas de intensidad de campo cercano para todas estas partículas a la longitud de onda de sus respectivas resonancias. Los resultados se muestran en la figura 33. El plano de observación que estamos presentando corresponde al plano C de la figura 27, que es un corte transversal del disco. La forma de las partículas se aprecia claramente en la figura 33. Para el disco con cara circular, la intensidad de campo cercano muestra una intensificación en los extremos norte y sur de la partícula, por lo que podemos decir que se trata de un modo claramente dipolar, como en el caso de la esfera con estas dimensiones. Comparado con la figura de abajo, que corresponde a la estrella con 19 picos, vemos que el campo se distribuye de forma similar a lo largo del vector de campo eléctrico, pero la intensidad es mayor en este caso. La segunda figura de arriba, que corresponde a la partícula en forma de pentágono, muestra que la localización del campo en el pentágono es más sensible a la dirección de la polarización, ya que las esquinas donde se concentra el campo están orientadas con la dirección del vector del campo eléctrico incidente.

Observamos el mismo efecto en la partícula con sección transversal triangular. Las esquinas en las que se intensifica el campo están orientadas con la dirección del campo incidente. La tercer figura de arriba muestra que el campo se distribuye en las cuatro esquinas. Ahora, si estas esquinas son más pronunciadas, como en la figura de abajo,

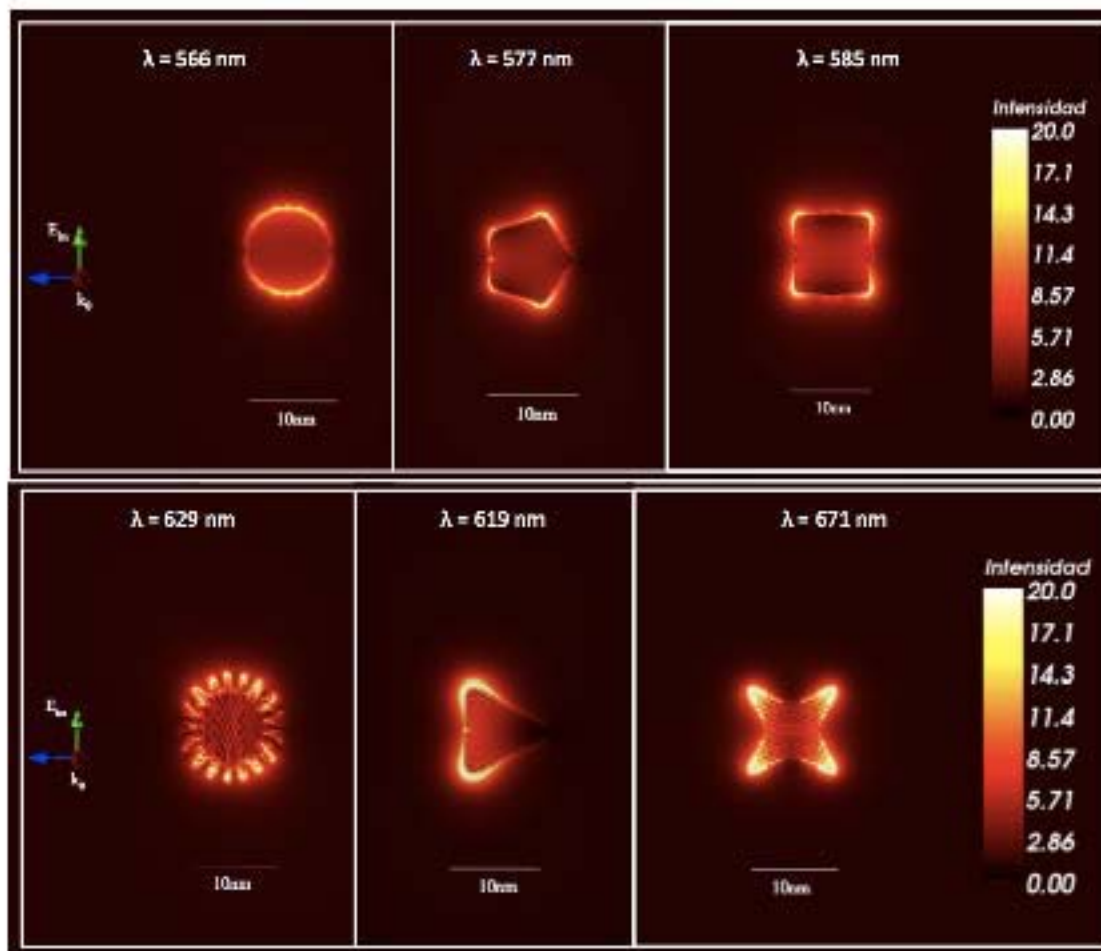


Figura 33. Mapa de intensidad de campo cercano para partículas en forma de disco con diferente forma de su sección transversal. La escala del mapa es lineal.

el campo es todavía más intenso dentro de la partícula.

En todas las figuras se aprecia que las regiones en las que el campo cercano es más intenso están alineadas con la polarización del campo eléctrico.

Ahora, con la misma idea que en la sección anterior, mostramos en la figura 34 estos mismos resultados pero en escala logarítmica. Esto nos permite visualizar la distribución de campo cercano en regiones con menos intensidad. En las tres figuras de arriba, que corresponden al círculo, el pentágono y el cuadrado, se aprecia claramente una excitación de tipo dipolar a lo largo de la polarización del campo incidente y, al

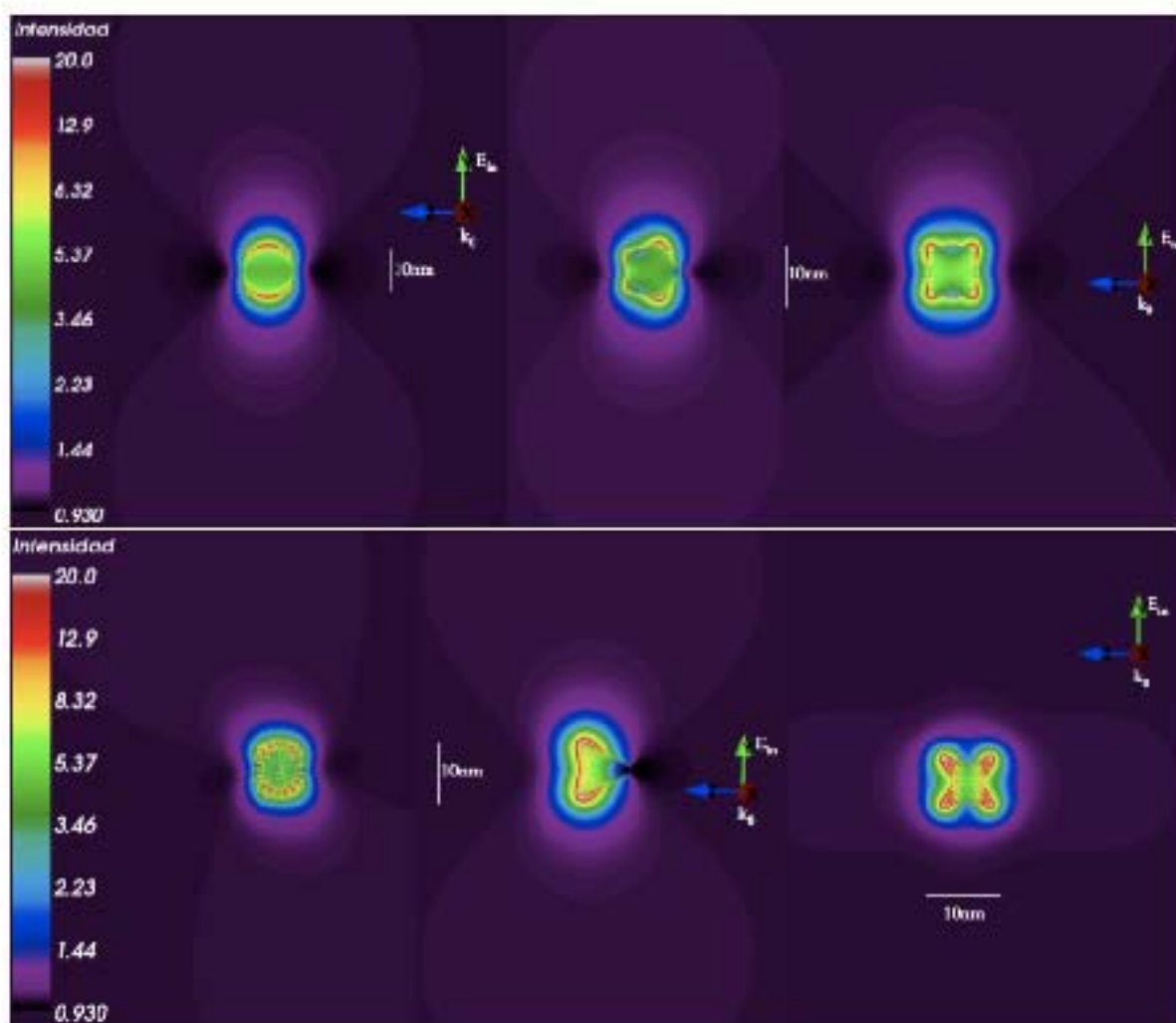


Figura 34. Mapa de intensidad de campo cercano en escala logarítmica, de discos con diferente forma de su sección transversal. La barra de intensidad es en escala lineal.

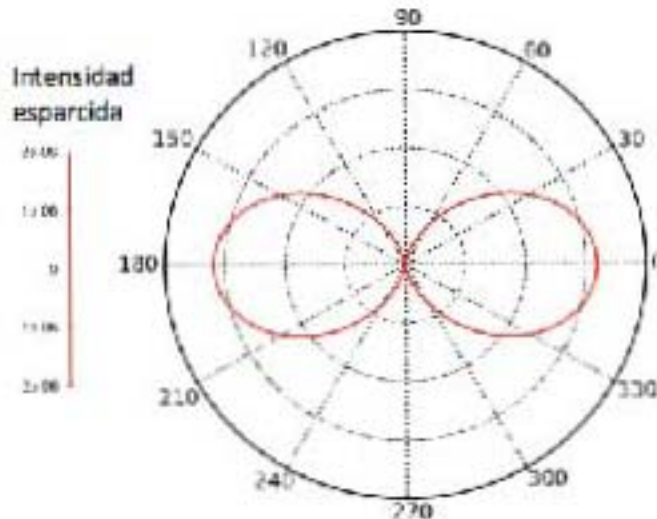


Figura 35. Diagrama polar de esparcimiento para partículas cilíndricas de oro con base circular de 10 nm de diámetro. La onda incidente viaja de izquierda a derecha.

alejarnos, un campo menos intenso cuyos máximos están orientados ortogonalmente con la polarización. Las figuras de abajo muestran una radiación menos simétrica en la zona cercana a la partícula. En el caso de la estrella de 19 picos incluso se observa una especie de rotación del mapa en contra del movimiento de las manecillas del reloj. El triángulo presenta una radiación ligeramente cargada en la dirección de incidencia. La partícula con las cuatro esquinas pronunciadas presenta una distribución del campo que no pareciera dipolar, con dos lóbulos de radiación ortogonales al campo incidente. Sin embargo, aun en este caso, el patrón de radiación sigue siendo predominantemente dipolar. En la figura 35 presentamos el diagrama polar de esparcimiento en la zona lejana, que tiene la misma forma en todos estos casos. Vemos que la irradiancia esparcida presenta un patrón de radiación de tipo dipolar para todas las partículas presentadas en las figuras 32 a 34.

Los cálculos realizados con discos de diferentes formas muestran que la resonancia del plasmón localizado es muy sensible a la forma de la sección transversal. Exploramos

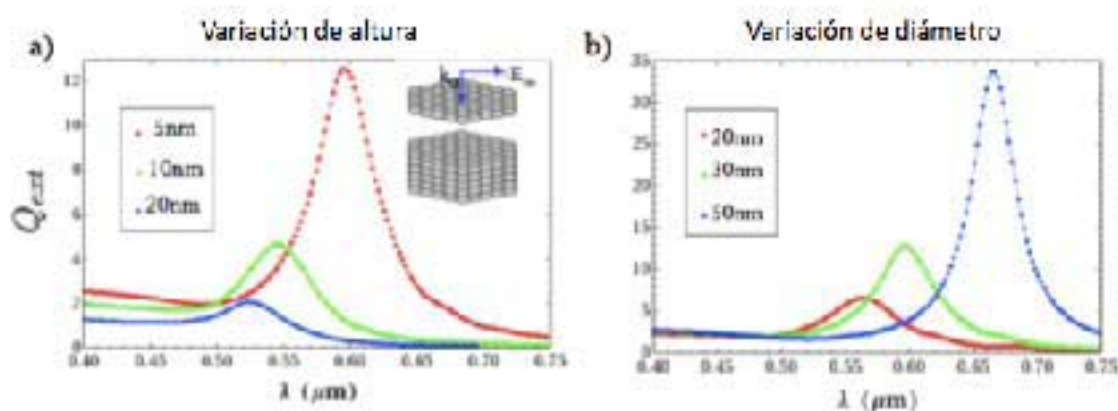


Figura 36. Curva espectral de la eficiencia de extinción para partículas con geometría cilíndrica y base hexagonal. Suponemos partículas de oro y cambiamos la altura (a) y la sección transversal (b).

ahora los efectos del tamaño, manteniendo fija la forma de la partícula. Escogemos partículas con una sección transversal hexagonal. Los resultados obtenidos cambiando el tamaño del hexágono y la altura de la partícula se muestran en a figura 36. La figura de la izquierda muestra cálculos en las que variamos la altura, manteniendo fijo el tamaño del hexágono. El hexágono está inscrito en un círculo de 30 nm, mientras que las alturas consideradas para las partículas son de 5, 10 y 20 nm. Se observa que al aumentar la altura tenemos un corrimiento al azul del pico de resonancia y que la eficiencia decae. La gráfica de la derecha muestra resultados de curvas de extinción manteniendo fija la altura de la partícula (5 nm) y variando el diámetro (20, 30 y 50 nm). Vemos que al aumentar las dimensiones de la cara del prisma hexagonal aumenta considerablemente la eficiencia en el pico de resonancia y tenemos un corrimiento de la resonancia al rojo. En las gráficas (a) y (b) de la figura 36 se observa que el pico de resonancia se ubica a la derecha de la resonancia que se tiene para partículas esféricas de entre 10 y 50 nm (figura 11).

Al aumentar la longitud de la partícula, manteniendo la polarización a lo largo del eje de ésta, la amplitud de la resonancia disminuye considerablemente. Esta resonancia,

dominada principalmente por la forma y dimensiones de la base del disco es cada vez menos significativa. Sin embargo, para esta longitud, la extinción de este modo no es significativa y no alcanza a apreciarse, a pesar de que el campo está a lo largo del eje.

De los resultados mostrados en la figura 32 vemos que al cambiar de la simetría esférica a formas más complicadas, el pico de resonancia sufre un corrimiento hacia el rojo del espectro visible. También se observa que al cambiar la forma de las partículas de oro es posible sintonizar la posición de la resonancia del modo dipolar. Los efectos de forma en la posición de la resonancia del plasmón localizado son más importantes que el tamaño. En todos los casos presentados en las figura 32 y 36 dominan los efectos de absorción sobre los de esparcimiento. Hemos visto que a través de cambios en la longitud y la sección transversal del disco se puede controlar la posición del pico de resonancia del plasmón localizado y que es posible sintonizar las resonancias plasmónicas dipolares en todo el espectro visible.

5.2.2 Partículas en forma de barras

Exploramos también el caso de partículas con geometrías cilíndricas cuya longitud es mayor que su sección transversal. En la figura 37, presentamos cálculos espectrales de la eficiencia de extinción para un cilindro de oro con sección transversal circular. El cilindro se ilumina con luz linealmente polarizada utilizando tres geometrías diferentes, que se ilustran en la figura 37. En la primera la incidencia es a lo largo del eje del cilindro, de manera que el vector de campo eléctrico es paralelo a la sección transversal. En la segunda la incidencia es perpendicular al eje del cilindro y el vector de campo eléctrico es paralelo a este eje ($\theta_0 = 90^\circ$). En la tercera, la dirección de incidencia hace 45° con el eje del cilindro y el vector de campo eléctrico está en el plano definido por la dirección de incidencia y el eje del cilindro ($\theta_0 = 45^\circ$).

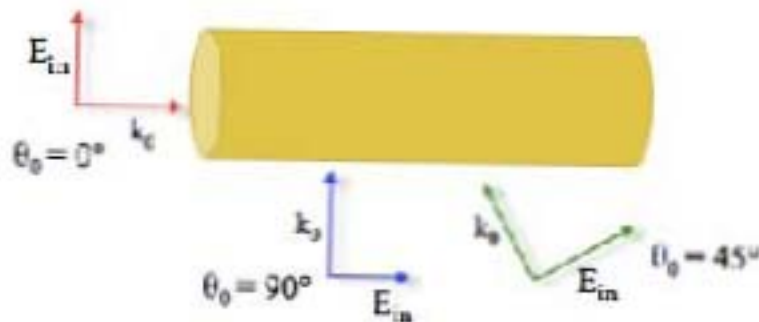


Figura 37. Ejemplo de partículas alargadas que analizamos en esta sección. Cilindro circular largo, con los vectores de onda y de campo incidentes en la cara a lo largo del eje y a 45 grados del eje.

Los resultados de extinción para un cilindro de 100 nm de largo y 20 nm de diámetro se muestran en la gráfica de la figura 38. En general, es posible excitar modos tanto a lo largo del cilindro como en la dirección perpendicular a éste. En este caso, dadas las dimensiones de la partícula, se trata de modos dipolares. Para el primer caso ($\theta_0 = 0^\circ$) vemos que se excita una resonancia cuando la longitud de onda es $\lambda \simeq 0.532 \mu\text{m}$. Esta resonancia se debe a oscilaciones de carga en una dirección perpendicular al eje del cilindro. Para la incidencia con $\theta_0 = 90^\circ$ las oscilaciones de carga a lo largo del cilindro presentan una resonancia mucho más fuerte, alrededor de $\lambda \simeq 0.6 \mu\text{m}$. Para el caso de incidencia a 45 grados solo se aprecia un modo resonante, a pesar de que se pueden excitar los dos modos. Esto se debe a que la resonancia asociada a las oscilaciones de carga a lo largo del cilindro, es mucho más intensa que la otra. En la figura 39 se muestra el mapa de intensidad de campo cercano para el caso $\theta_0 = 90^\circ$ a la longitud de onda de resonancia ($\lambda \simeq 0.6 \mu\text{m}$). Del mapa vemos que la intensificación en los extremos parece ser compatible con un modo dipolar, como era de esperarse.

Exploramos ahora el efecto de cambiar la sección transversal de la partícula cilíndrica. En la figura 40, mostramos resultados espectrales para la eficiencia de extinción de una partícula de oro de forma cilíndrica pero con sección transversal en forma de estrella.

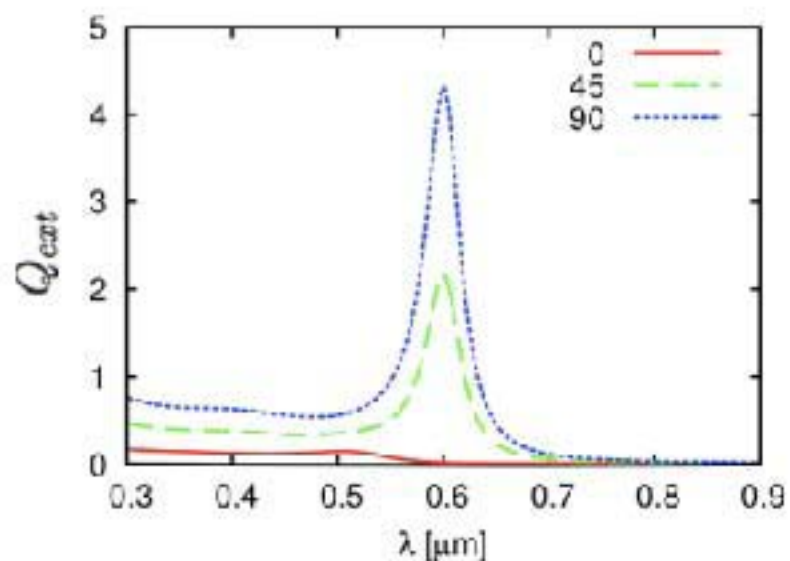


Figura 38. Curvas espectrales de eficiencia de extinción para una partícula cilíndrica de oro con base circular de 100 nm de largo y 20 nm de diámetro. Las tres geometrías de incidencia se ilustran en la figura 37 y están etiquetadas por el ángulo que hace la dirección de incidencia con el eje del cilindro.

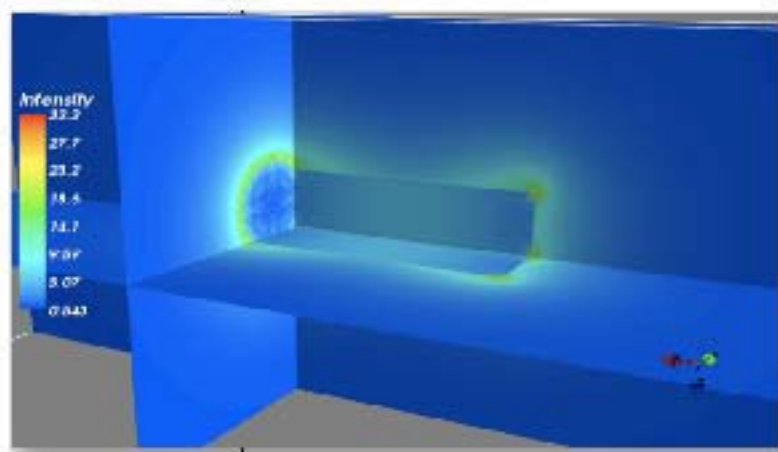


Figura 39. Mapa de intensidad de campo cercano para el cilindro de oro, iluminado a la longitud de onda de resonancia con un ángulo de incidencia noventa grados y una polarización lineal a lo largo del eje del cilindro.

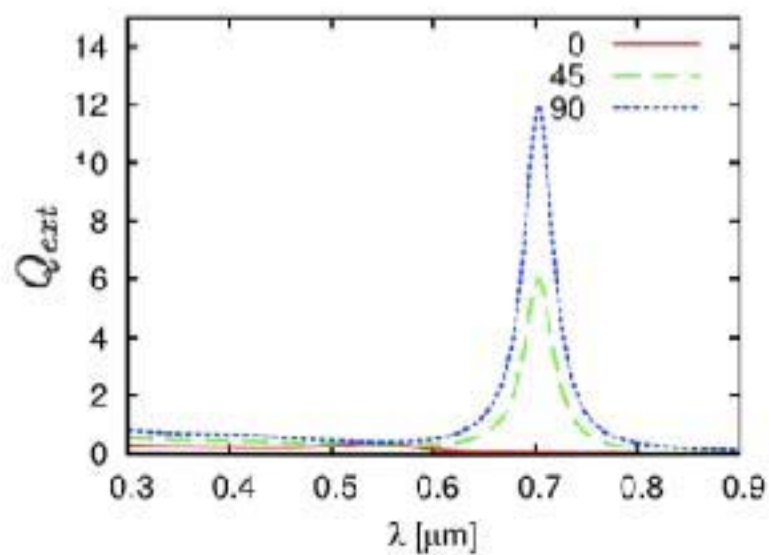


Figura 40. Curvas espectrales de eficiencia de extinción para una partícula cilíndrica de oro con base en forma de estrella de 100 nm de largo y 20 nm de diámetro. Las tres geometrías de incidencia se ilustran en la figura 37 y están etiquetadas por el ángulo que hace la dirección de incidencia con el eje del cilindro.

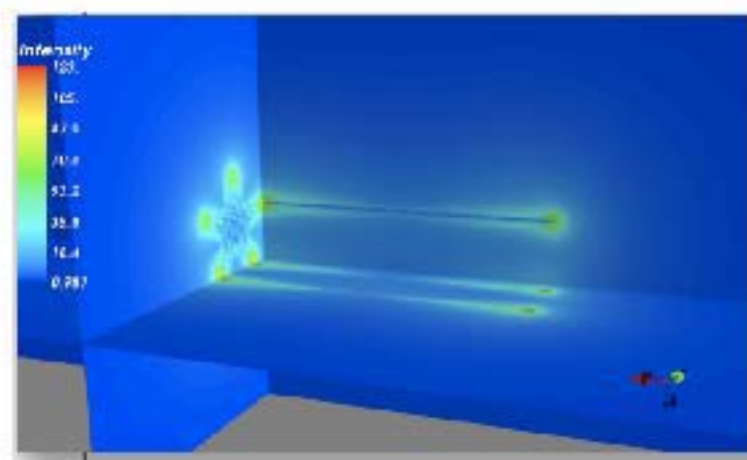


Figura 41. Mapa de intensidad de campo cercano para el cilindro de oro con sección transversal en forma de estrella, iluminado a la longitud de onda de resonancia con un ángulo de incidencia noventa grados y una polarización lineal a lo largo del eje del cilindro.

Consideramos las mismas tres condiciones de incidencia que en el caso anterior. En el caso $\theta_0 = 0^\circ$ el modo excitado perpendicularmente al eje del cilindro presenta una resonancia alrededor de los 550 nm. Para el caso $\theta_0 = 90^\circ$, vemos que el modo resonante ocurre alrededor de los 702 nm. Este modo, debido a oscilaciones de electrones a lo largo del eje de la partícula, es mucho más intenso que el otro y también es mucho más intenso que el del caso anterior. También como en el caso anterior, para $\theta_0 = 45^\circ$ el modo longitudinal domina sobre el transversal. La figura 41 muestra un mapa de intensidad de campo cercano para esta partícula con sección transversal en forma de estrella de 5 picos. Vemos que hay una intensificación del campo en los picos de la estrella y que la intensidad es considerablemente mayor que para el cilindro con cara circular. Como en el caso anterior, se trata de un modo dipolar plasmónico.

Vemos entonces que es posible sintonizar la resonancia en diferentes regiones del espectro cambiando la sección transversal de la partícula cilíndrica. Vale la pena resaltar que, aunque el modo que predomina es debido a excitaciones a lo largo del cilindro, los efectos de forma en la sección transversal son importantes para determinar la posición de la resonancia. El efecto del material cambia la posición e intensidad de la resonancia de manera notable.

5.3 Dependencia de las resonancias con el material

Como pudimos ver en el capítulo 3, para el caso de partículas esféricas, la frecuencia de resonancia del plasmón localizado depende principalmente del metal del que está compuesta la partícula y del medio en que está embebida. En esta sección exploramos esta dependencia para el caso de partículas no esféricas. La figura 42 muestra cálculos de la eficiencia de extinción de partículas de plata de la misma forma y condiciones de

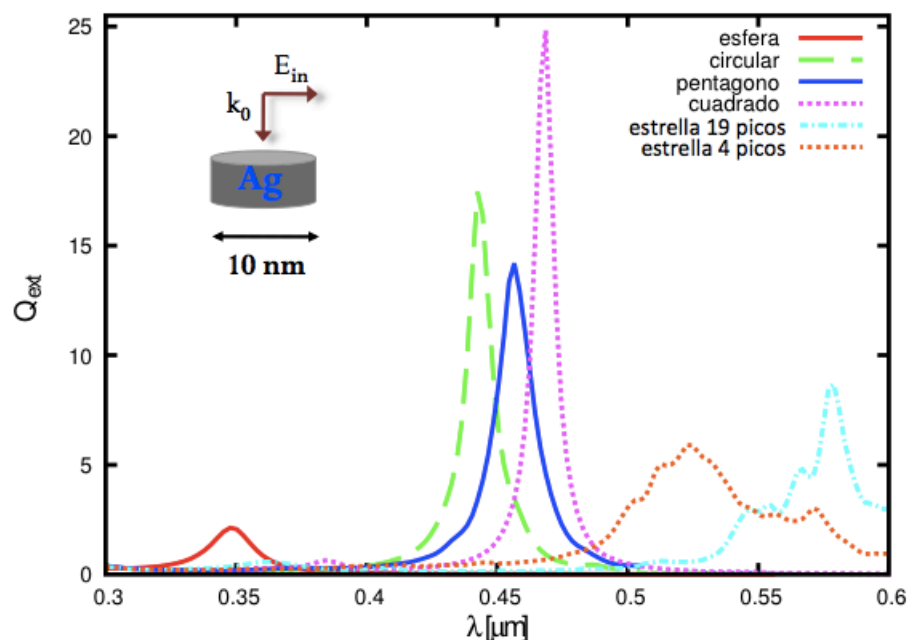


Figura 42. Curva espectral de eficiencia de extinción para partículas de plata en forma de disco y diferentes secciones transversales. Las dimensiones características de la sección transversal son de aproximadamente de 10 nm de diámetro.

iluminación que los presentados en la figura 32 para partículas de oro. Consideramos entonces discos de plata de 10 nm de diámetro embebidos en aire, iluminados perpendicularmente por una onda polarizada linealmente. El campo eléctrico oscila entonces en planos paralelos a la cara del disco. Por completez, graficamos también la eficiencia de una esfera de 10 nm de diámetro. Comparando este resultado con el del disco de base circular, vemos que hay un corrimiento hacia el rojo por aproximadamente 100 nm. El disco con forma de pentágono recorre el pico de resonancia aún más. En este caso, la resonancia que se observa en la curva espectral es más ancha y menos intensa.

Cuando la sección transversal es cuadrada, el pico de resonancia se recorre hacia el rojo y es todavía es más angosto y más intenso que en las demás geometrías. Las secciones transversales más complicadas, como la estrella de cuatro picos y la estrella de 19 picos presentan una eficiencia menor y se puede apreciar que aparecen otros modos,

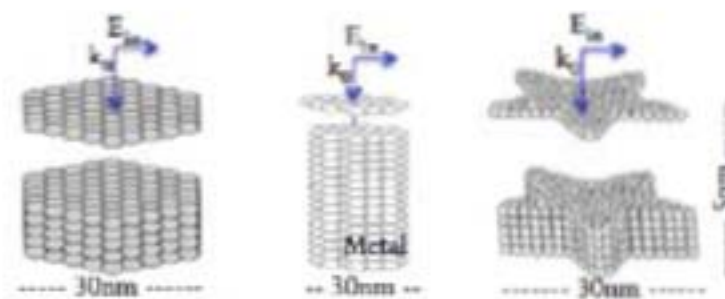


Figura 43. Esquema de figuras discretizadas con dipolos de discos con base hexagonal, circular y en forma de estrella. Se muestra la incidencia y las dimensiones de la partícula.

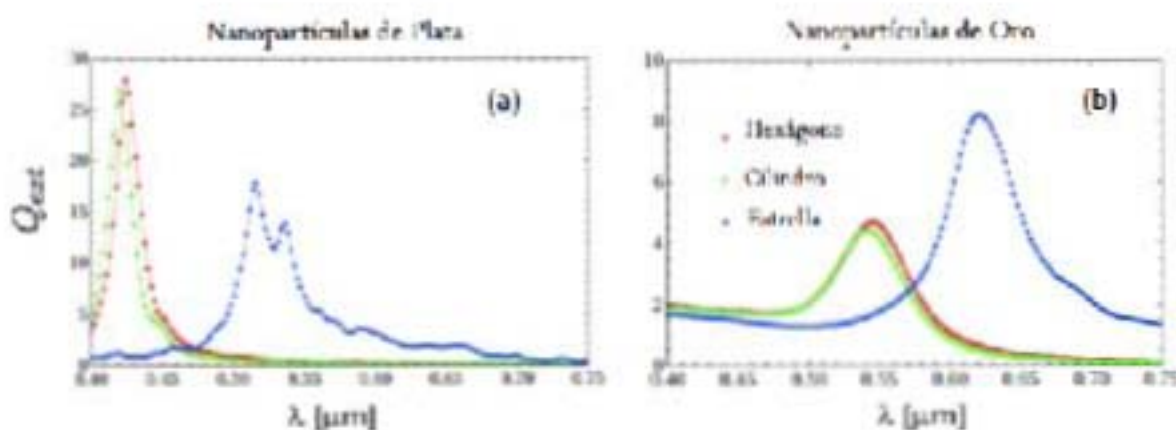


Figura 44. Curva espectral de eficiencia de extinción de partículas de plata (a) y oro (b) de 30 nm de ancho y 5 nm de alto.

además del dipolar. Este efecto se observa también con esferas de plata de mayor tamaño (figura 11); al aumentar el tamaño de la esfera, la aparición de nuevos modos disminuye la intensidad de la resonancia.

Presentamos a continuación una comparación de las eficiencias de extinción entre partículas de plata y oro de 30 nm de diámetro y 5 nm de altura con geometrías cilíndricas con base hexagonal, circular y en forma de estrella. Las geometrías se ilustran en la figura 43. Las eficiencias de extinción se presentan en la figura 44. Dado que el hexágono y el círculo son muy parecidos podemos apreciar los efectos de estos pequeños cambios en los dos materiales. Vemos que las curvas espectrales son muy parecidas las resonancias; son ligeramente más intensas para el disco con cara hexagonal, debido

presumiblemente a la concentración del campo en las esquinas del hexágono. Para el caso de la estrella con cinco picos las esquinas son más pronunciadas y los cambios son más importantes.

Con plata (figura 44 (a)) se observan dos modos bien definidos. La aparición de este otro modo disminuye la intensidad del otro pico de resonancia y se aprecia también un corrimiento al rojo. En el caso del oro (figura 44 (b)), se observa que la eficiencia aumenta con respecto a la de los discos circular y hexagonal, así como un corrimiento al rojo del pico de resonancia por aproximadamente 100 nm.

En la figura 45 se compara la eficiencia de extinción de cilindros de 100 nm de largo y 20 nm de diámetro, iluminados a $\theta_0 = 45^\circ$ para el caso del oro y la plata. Los resultados para el oro ya se habían presentado en la figura 38. Vemos que la resonancia que presenta el cilindro de plata es mucho más intensa que la que se tiene con el cilindro de oro. Además, el pico de resonancia del plasmón localizado de la plata está mejor definido y es más angosto.

En todos los casos estudiados la resonancia del plasmón localizado que se obtiene con partículas de plata es más intensa y mejor definida que los que se obtienen con partículas de oro. La conclusión es entonces la misma que se obtiene con partículas esféricas. Seguramente esta conclusión está relacionada con el hecho de que la parte imaginaria de la función dieléctrica de la plata es menor que la del oro en esta región del espectro.

Con partículas de plata se puede barrer una gama más amplia del espectro de frecuencias visible, ya que la resonancia para la esfera se encuentra a 350 nm y las deformaciones de la partícula generan corrimientos hacia el rojo. En consecuencia, con la plata se pueden obtener resonancias a lo largo de todo el espectro visible.

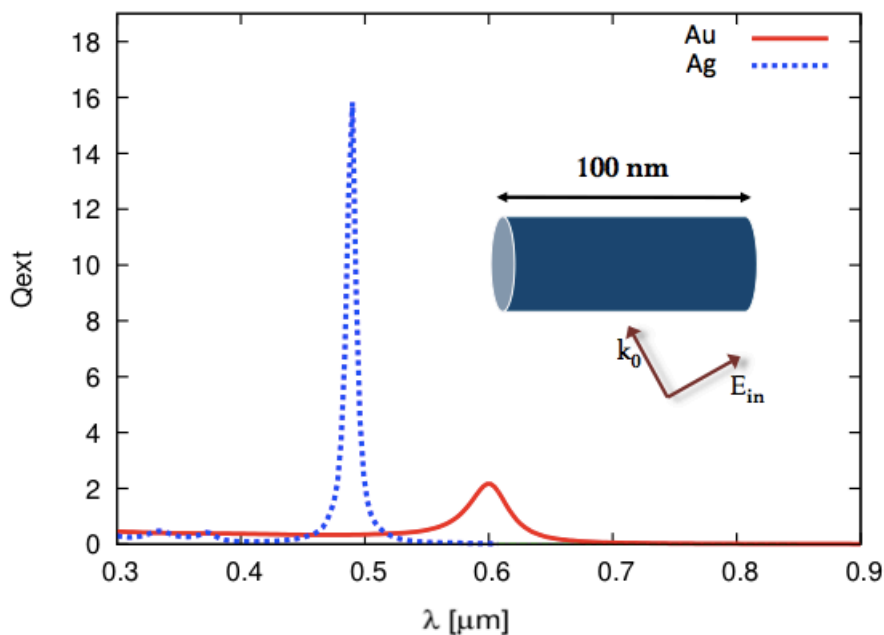


Figura 45. Curva espectral de eficiencia de extinción para partículas cilíndricas con cara circular de diferentes materiales oro y plata. La geometría de incidencia es de 45 grados respecto al eje del cilindro.

5.4 Partículas sobre capas delgadas dieléctricas

Cuando las partículas están sobre un sustrato se tiene un efecto parecido al que se observa cuando la partícula esta embebida en otro medio, obteniéndose un corrimiento hacia el rojo en la resonancia plasmónica del sistema.

Presentamos a continuación el caso de colocar una partícula metálica sobre una capa delgada de ITO (Indium Titanium Oxide) como se muestra en la figura 46. Las gráficas de la figura 47 muestran resultados de la eficiencia de extinción para una partícula cilíndrica aislada y la misma partícula colocada sobre una capa dieléctrica transparente. La partícula de oro es cilíndrica con sección transversal circular de 30 nm de diámetro y 30 nm de altura. Cuando se encuentra aislada (figura 47 (a)) se observa una resonancia de extinción alrededor de los 525 nm. En la figura 47 (b) se presentan cálculos que corresponden a la misma partícula sobre una capa delgada ITO (Indium Titanium

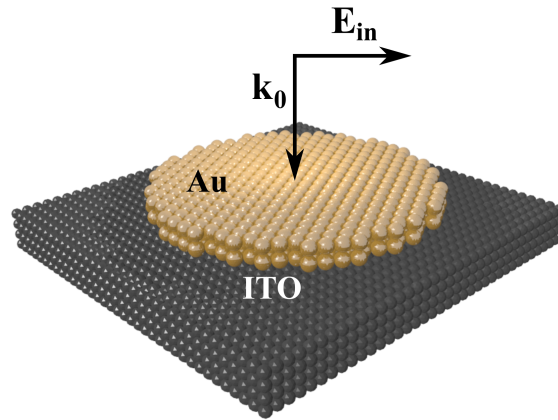


Figura 46. Esquema de un cilindro de oro de 30 nm de diámetro y 30 nm de ancho, soportado sobre una capa de ITO de 70 nm.

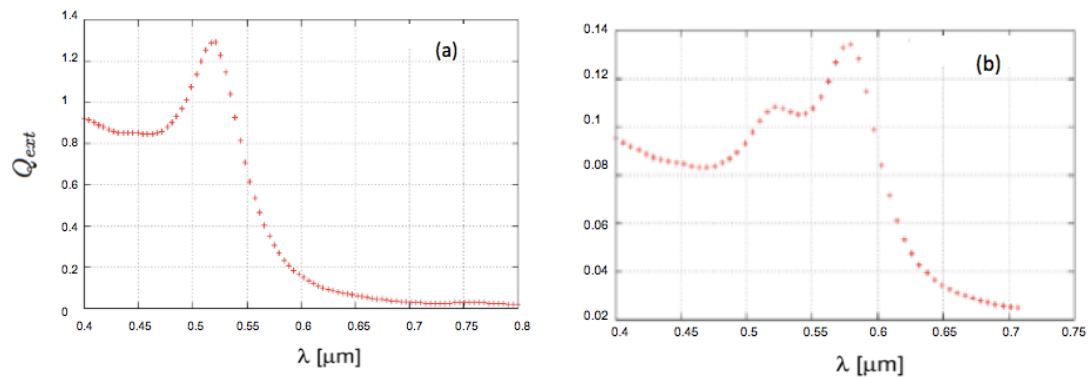


Figura 47. Curva espectral de la eficiencia de extinción de un cilindro de oro de 30 nm de diámetro y 30 nm de ancho en aire (a) y (b) depositado sobre una capa de ITO de 70 nm.

Oxide) de 100 nm de espesor. El ITO se comporta como un dieléctrico transparente a frecuencias ópticas, con un índice de refracción $n = 1.5098$. Observamos que la resonancia del cilindro se mantiene pero aparece otro modo debido al efecto del sustrato. El sustrato transparente da un efecto de imagen y su efecto es parecido al de tener un cilindro más largo o dos cilindros de diferentes materiales en contacto.

Capítulo 6

Celdas solares plasmónicas

De los resultados que hemos presentado en capítulos anteriores, vemos que una selección apropiada de la forma de una nanopartícula puede intensificar el campo óptico alrededor de ella. Las características de la interacción, y sus consecuencias en las propiedades de absorción y del campo esparcido, pueden dar origen a muchas aplicaciones. Por ejemplo, en el caso de los dispositivos fotovoltaicos, es posible aprovechar fenómenos plasmónicos para intensificar el campo en la capa activa del dispositivo depositando nanopartículas metálicas en su superficie.

El silicio es el material más utilizado en aplicaciones fotovoltaicas debido a su relativo bajo costo y a su abundancia. Además, no es tóxico, tiene estabilidad a largo plazo, las técnicas para su fabricación y producción están muy desarrolladas, y es un material muy estudiado. Sin embargo, para su implementación a gran escala, el costo de los módulos fotovoltaicos debe reducirse significativamente. Una opción para reducir el costo consiste en adelgazar la capa activa de silicio. Las llamadas celdas solares delgadas o de segunda generación, tienen eficiencias bajas comparada con las celdas solares de espesor mayor. Esto se debe principalmente a que, por su espesor reducido, la absorción de luz es menor, sobre todo en las longitudes de onda largas. Para mejorar la absorción en celdas solares convencionales se han utilizado varias técnicas. Por ejemplo, la introducción de superficies rugosas para disminuir la reflectancia y atrapar la luz en la celda. Sin embargo, para celdas solares delgadas, en las que la capa activa es muy delgada, esta técnica no representa una opción para mejorar la eficiencia. Encontrar

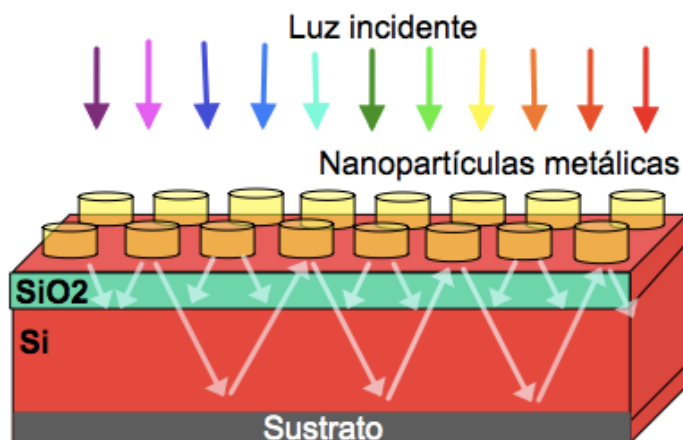


Figura 48. Esquema de la celda solar plasmónica de silicio. Se ilustra la nanoestructura metálica sobre la celda.

maneras alternativas de realizar esto es de gran importancia para que las celdas solares delgadas de Si sean una opción que pueda competir con las celdas de bulto que dominan el mercado.

Como hemos visto, la interacción de luz incidente con nanopartículas metálicas puede provocar una intensificación del campo local en la vecindad de la partícula. Estos efectos plasmónicos pueden ser aprovechados para exaltar el campo en la celda solar y mejorar su eficiencia. La idea consiste en colocar nanopartículas sobre o dentro de una capa de semiconductor, como se muestra en la figura 48. Recientemente se han reportado trabajos experimentales orientados a incrementar la absorción de luz en celdas solares de silicio [Catchpole y Polman., 2008, Atwater y Polman., 2010, Pala *et al.*, 2009].

Es importante analizar las características que, en conjunto, darán una mejor eficiencia a la celda. Por ejemplo el material y la ubicación de las partículas (dentro o sobre la celda), su forma, su distribución y su densidad. Es necesario, además, tener en cuenta las propiedades de absorción y de conversión del silicio en las diferentes regiones del espectro solar.

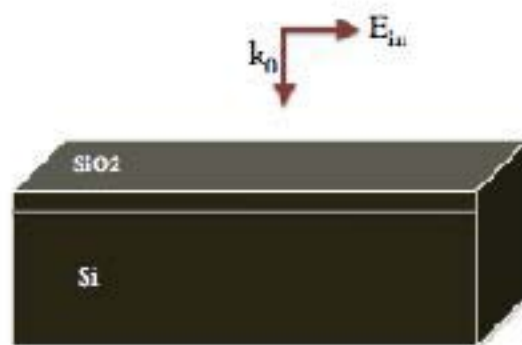


Figura 49. Esquema del modelo de celda de silicio que se utilizó para los cálculos.

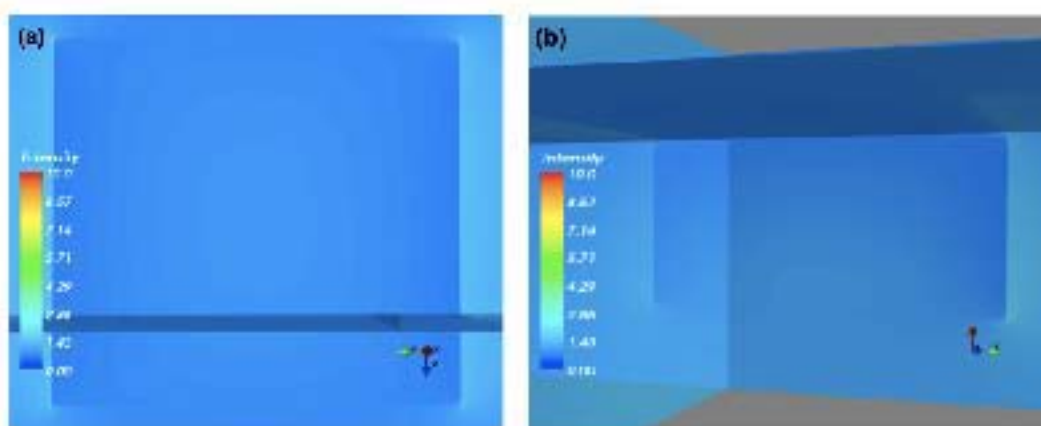


Figura 50. Mapa de intensidad de campo cercano en la capa de silicio considerada. La geometría de iluminación se muestra en la figura 49. Vista superior (a) y vista lateral (b).

En este capítulo presentamos cálculos de lo que serían los principios de una celda solar plasmónica. Utilizamos para esto un modelo sencillo que consiste de una partícula plasmónica colocada sobre una capa de silicio.

En la figura 49 se presenta el diagrama de nuestro modelo de celda sin partícula. Se tiene una capa de SiO_2 de 10 nm de espesor sobre otra de silicio de 200 nm. Se ilumina esta celda modelo con una onda plana linealmente polarizada con una longitud de onda de 557 nm, que incide perpendicularmente a la superficie de la celda. En la figura 50 se presentan cálculos de la distribución de intensidad de campo cercano en la vecindad de la celda sin partículas metálicas. Se observa una distribución uniforme de campo con

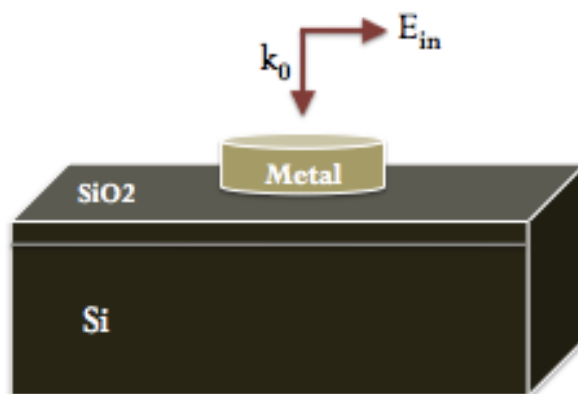


Figura 51. Esquema del modelo de celda de silicio con nanopartícula que se utilizó para los cálculos.

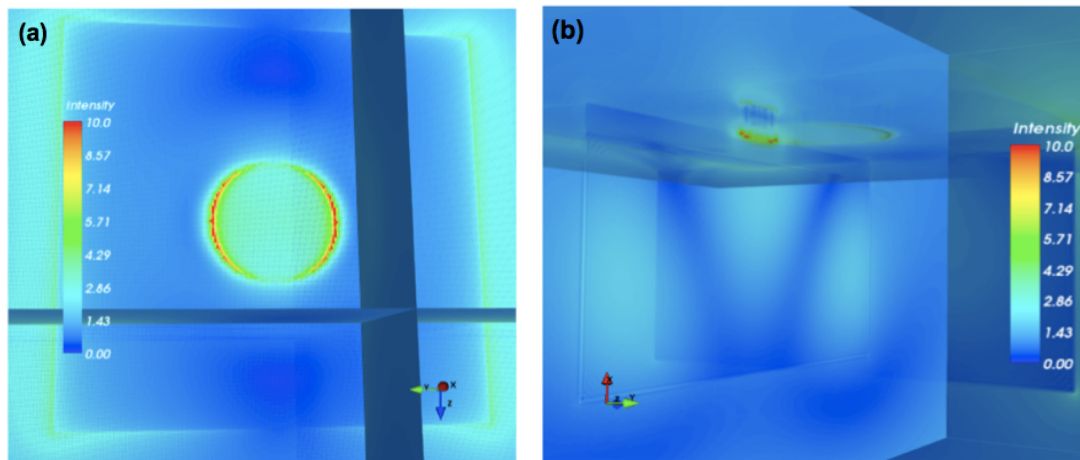


Figura 52. Mapa de intensidad de campo cercano en la celda modelo con una partícula cilíndrica de oro. Vista superior (a) y vista lateral (b).

una intensidad menor a 1.4, en una escala con unidades arbitrarias.

En la figura 51 se ilustra la geometría de nuestro modelo de celda solar plasmónica. Sobre la celda se tiene ahora una partícula cilíndrica de oro de 30 nm de diámetro y 15 nm de altura. En la figura 52 se muestran cálculos de campo cercano con este sistema. La luz incidente tienen una longitud de onda de 557 nm, que coincide con la longitud de onda a la que se tiene el pico de resonancia del plasmón localizado de la partícula metálica aislada. Cuando observamos el sistema por arriba (figura 52 (a)) se

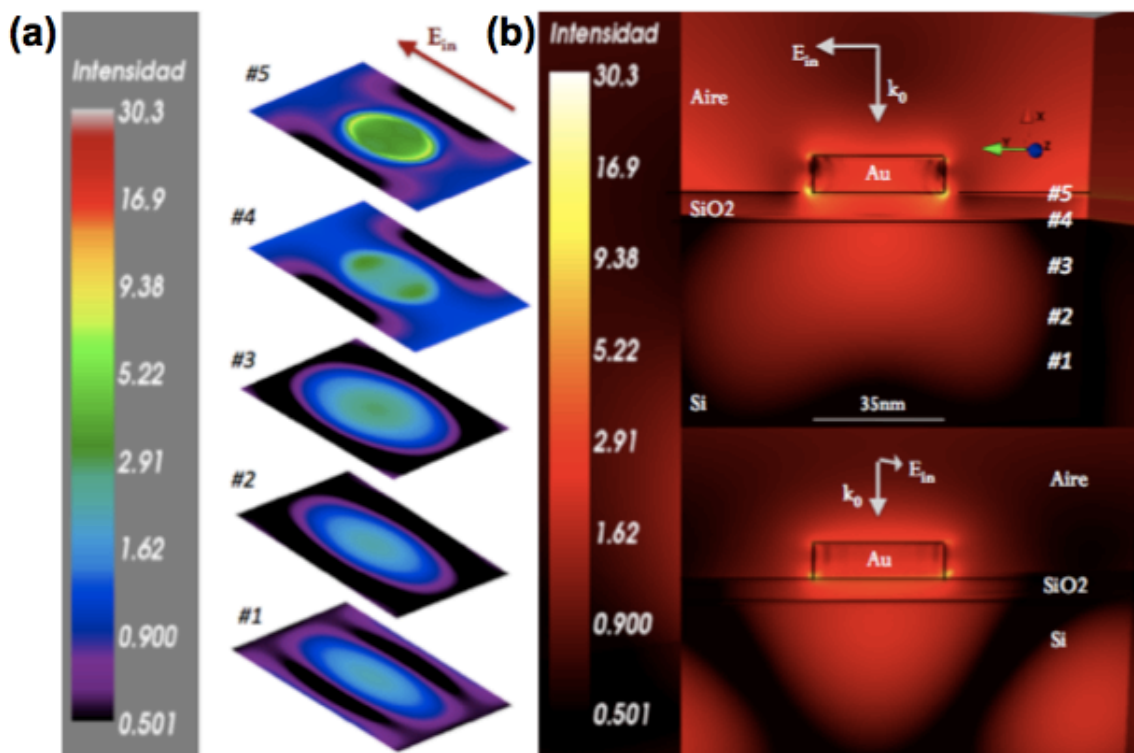


Figura 53. Mapa de intensidad de campo cercano para la celda plasmónica. La longitud de onda de la iluminación coincide con la resonancia de la partícula aislada. (a) Cortes en los planos transversales indicados en (b).

aprecia la polarización de la partícula a lo largo del campo incidente. Observando el sistema lateralmente (figura 52 (b)) se aprecia el efecto de la distribución del campo en el interior del semiconductor. Vemos que la intensidad es mayor que para el caso de la celda sin partícula, lo cual indica que la partícula ayudó a concentrar el campo en el interior de la celda. Es decir, que la partícula actúa como una especie de antena, redirigiendo y concentrando el campo.

En la figura 53 se presentan los mismos cálculos, pero presentados de otra forma y en escala logarítmica. Del lado derecho se muestran cortes de la intensidad de campo cercano en dos planos ortogonales que pasan por el centro de la partícula. El primero contiene tanto al vector de onda de la onda incidente como al vector de campo eléctrico,

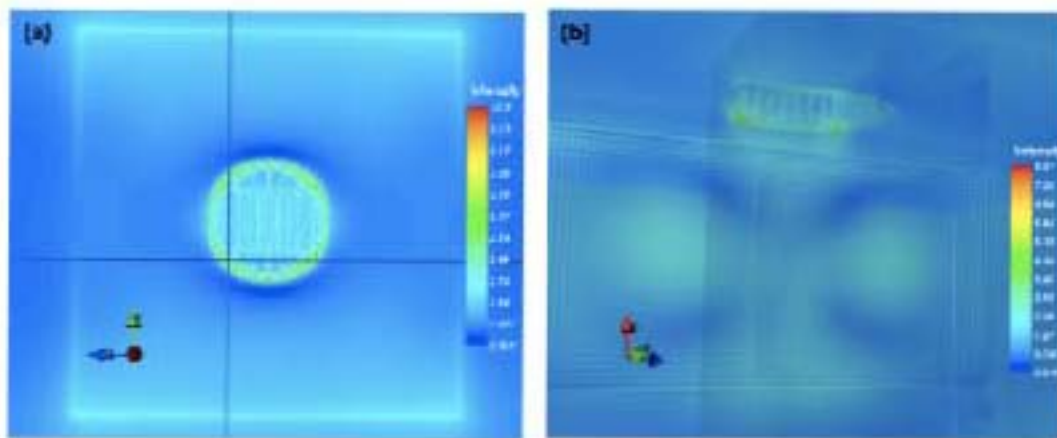


Figura 54. Mapa de intensidad de campo cercano para la celda plasmónica con una partícula cilíndrica de plata. Iluminada con la longitud de onda de resonancia de la partícula aislada (430 nm). Vista superior (a) y vista lateral (b).

mientras que el segundo es perpendicular a éste y contiene también al vector de onda. En la figura se muestran también cortes horizontales de la distribución del campo cercano a varias alturas dentro de la capa activa de Si, etiquetadas del 1 al 5. Vemos que la intensidad del campo aumenta en la cercanía de la partícula. Observamos que, aunque la intensidad no es uniforme dentro de la celda, hay un incremento con respecto a lo que se tiene sin partícula.

En la figura 54 se muestran cálculos de la distribución de intensidad de campo cercano para el modelo de la celda con una partícula de plata. La geometría es la misma que con la partícula de oro, pero en este caso la onda incidente tienen una longitud de onda de 430 nm, que es la longitud de onda a la que ocurre la resonancia plasmónica de la partícula de plata aislada. Se observa una intensificación del campo en el interior de la capa de silicio, así como una especie de lóbulos.

Presentamos, también en este caso, una ilustración alternativa de la intensidad en la celda. La figura 55 muestra la intensidad del campo cercano en dos planos laterales; en la figura (a) el plano contiene al vector de campo y al vector de onda, y en la figura (b)

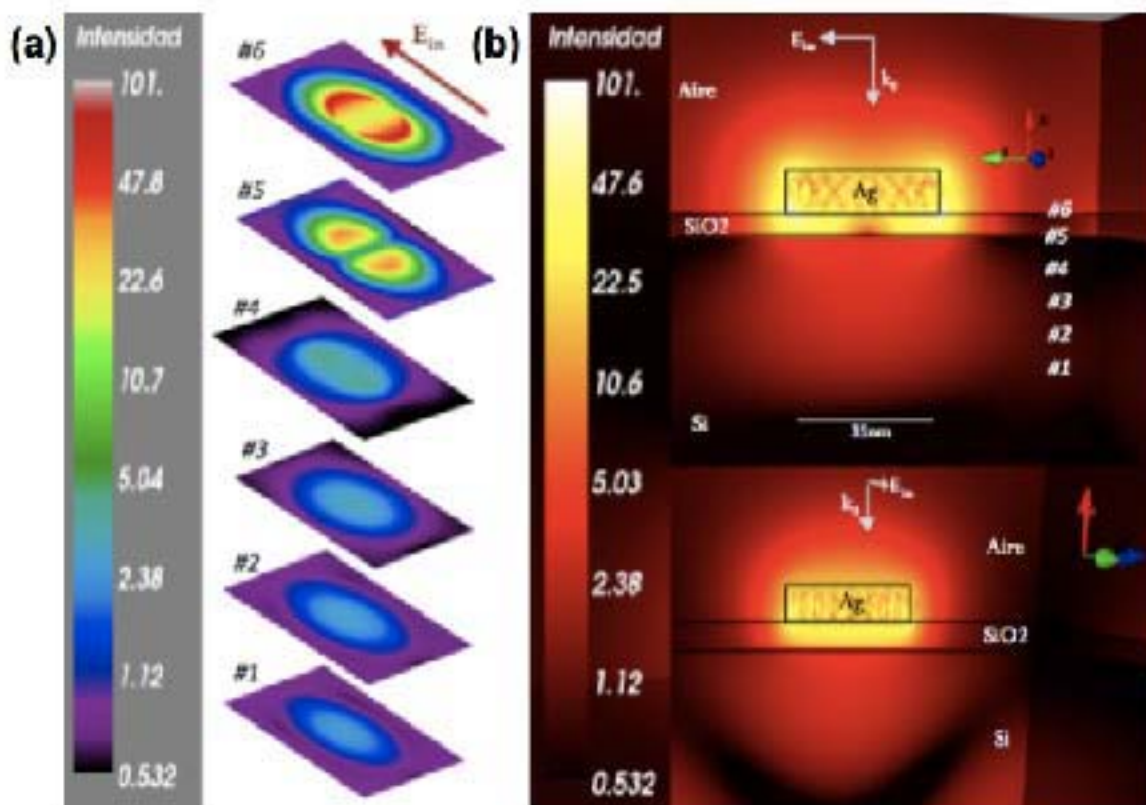


Figura 55. Mapa de intensidad de campo cercano para la celda plasmónica con una partícula cilíndrica de plata. La longitud de onda de iluminación coincide con la resonancia de la partícula aislada. (a) Cortes en los planos transversales indicados en (b).

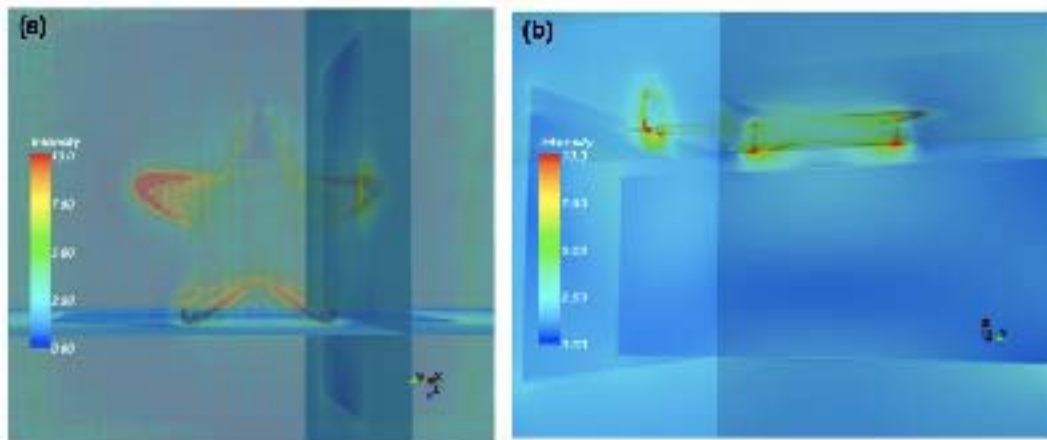


Figura 56. Mapa de intensidad de campo cercano para la celda plasmónica con una partícula cilíndrica de oro con sección transversal de estrella. Iluminada con la longitud de resonancia de la partícula aislada (690 nm). Vista superior (a) y vista lateral (b).

el vector de campo sale de la página. Se observa una intensificación muy grande dentro de la partícula de plata y en la zona que está por abajo de la partícula. Vemos también que en la capa de silicio la intensidad de campo cercano tiene valores superiores que en el caso de la celda sin partícula.

En la parte de arriba de la figura 55 (b) se muestran etiquetas del 1 al 6 que indican la posición del plano transversal que se ilustra en la figura 55 (a). Estos seis planos se muestran en la parte izquierda. Hacemos notar que estos cálculos corresponden a la longitud de onda de resonancia del modo dipolar plasmónico. Los resultados se muestran en diferente escala de colores para apreciar el contraste en intensidad.

En la figura 56 presentamos cálculos realizados con nuestro modelo de celda plasmónica en los que la partícula tiene una sección transversal en forma de estrella de cinco picos. La geometría es similar a la de la figura 51. El sistema se ilumina con luz cuya longitud de onda coincide con la resonancia plasmónica de la partícula aislada, que ocurre a los 690 nm. Se observa una intensificación aún mayor que en el caso anterior.

Por último, en la figura 57 mostramos cálculos de la intensidad del campo cercano

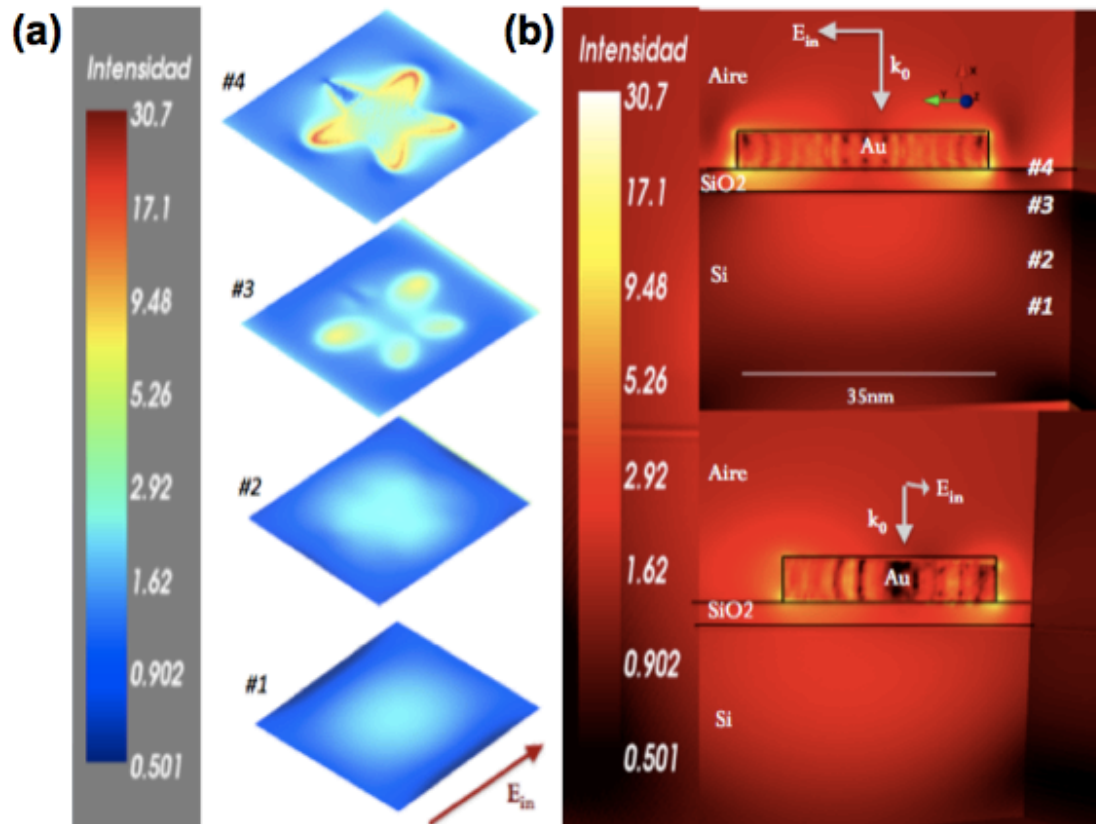


Figura 57. Mapa de intensidad de campo cercano para la celda plasmónica con una partícula cilíndrica de oro con sección transversal de estrella, en escala logarítmica. La longitud de onda de iluminación coincide con la resonancia de la partícula aislada 690 nm. (a) Cortes en los planos transversales indicados en (b).

en escala logarítmica. Se presenta en la parte derecha de la figura el campo cercano sobre dos planos; uno que contiene el vector de campo eléctrico y el vector de onda, y otro en el que el vector de campo esta saliente a la pagina. En la capa de silicio se observa una distribución del campo mas uniforme que para cilindros. Comparando los resultados de las dos partículas de oro, vemos que la partícula con sección transversal en forma de estrella presenta una intensificación mayor en la capa de la celda.

Con los resultados anteriores podemos decir que la resonancia plasmónica modifica el campo dentro de la celda y parecería mejorarlo. Para examinar cuantitativamente esta posible mejora, evaluamos numéricamente la integral de la intensidad dentro de la capa de silicio para los casos estudiados. El resultado fue dividido entre la intensidad integrada para la celda sin partícula. Este cociente, η , da una idea del cambio en la eficiencia que se puede lograr al tener la partícula. Si $\eta > 1$ se tendrá un incremento en la eficiencia de la celda.

Tabla 3. Cociente para las celdas solares plasmónicas modeladas.

Tipo de partícula	λ (nm)	cociente η
cilindro de plata	430	1.41
cilindro de oro	557	2.07
estrella de oro	690	3.04

Para todas las longitudes de onda de incidencia utilizados con la celda convencional, la intensidad de campo eléctrico integrada en el silicio fue 3.36×10^7 . Con la partícula de plata en forma de disco circular la intensidad integrada fue de 4.76×10^7 . Con partícula de oro en forma de disco circular fue de 6.96×10^7 y con la partícula de oro en forma de disco con sección transversal de estrella fue de 10.21×10^7 . Los resultados

para el cociente η se muestran en la tabla 3.

Debido a la naturaleza resonante de los efectos plasmónicos, a la longitud de onda de resonancia se presenta una mayor absorción, así como una exaltación del campo en la vecindad de la partícula. Hemos visto que las partículas plasmónicas sobre silicio favorecen la absorción en el semiconductor. Vale la pena mencionar que la eficiencia de la celda también puede aumentar en otras regiones del espectro, a pesar de que la longitud de onda de la luz incidente no coincida con la longitud de onda de resonancia.

Capítulo 7

Resumen y conclusiones

En este capítulo se presenta un resumen del trabajo realizado, así como las observaciones y conclusiones más importantes encontradas a lo largo de esta investigación.

Comenzamos presentando las ecuaciones de Maxwell en medios materiales, así como los modelos que utilizamos para caracterizar los metales que consideramos para nuestros cálculos. Hicimos un ajuste de datos experimentales con una función dieléctrica tipo Drude-Lorentz para que nuestros cálculos correspondieran a propiedades realistas de los metales estudiados. Después de esto, se introdujeron los conceptos de las secciones transversales de esparcimiento y absorción y, en particular, procedimos a presentar la teoría de Mie para esferas homogéneas aisladas. Para nanopartículas metálicas encontramos que, bajo ciertas condiciones, el sistema presenta una resonancia que se manifiesta como un pico en la curva espectral de extinción. El campo incidente puede excitar modos dipolares o de más alto orden en la partícula, dependiendo del parámetro de tamaño x de la esfera. Para partículas dieléctricas las resonancias solo se presentan en partículas cuyas dimensiones son comparables o mayores a la longitud de onda, mientras que para partículas metálicas se observan resonancias bien definidas con tamaños de unos cuantos nanómetros.

De especial interés es el límite de esta solución general de Mie para el caso de partículas pequeñas comparadas con la longitud de onda de la luz incidente. En este límite resulta interesante analizar también la solución cuasiestática, pues ésta nos permite explorar con más detalle el origen físico de las resonancias plasmónicas. Para

partículas esféricas de 20 nm de diámetro o menos, las dos teorías coinciden y se encuentra que domina la absorción sobre los efectos de esparcimiento. En este caso, la resonancia dipolar se presenta cuando $\epsilon(\omega) = -2\epsilon_m$, donde ϵ_m es la constante dieléctrica del medio en el que está embebida la partícula. Al aumentar el diámetro de la partícula hasta 100 nm, la resonancia se recorre al rojo por unos 25 nm. Para tamaños mayores, el esparcimiento toma una importancia mayor e incluso domina sobre la absorción. Por otro lado, el incremento en el tamaño característico de la partícula da pie al surgimiento de resonancias multipolares, disminuyendo la intensidad del modo dipolar.

Para explorar los efectos de forma en la resonancia plasmónica utilizamos el método de la aproximación de dipolos discretos (DDA). El método se describe con cierto detalle en el capítulo 4. Los programas del dominio público que se encuentran disponibles en la red se modificaron para definir el contorno de la partícula con base en la superfórmula de Gielis [2003]. Esto nos permitió desarrollar una herramienta computacional para estudiar el problema de esparcimiento por partículas con formas complejas, ya sean aisladas o soportadas por capas delgadas.

Con esta herramienta, estudiamos los efectos de forma en la eficiencia de extinción de nanopartículas de oro y plata. Encontramos que, tanto la posición espectral, como la intensidad del pico de resonancia son muy sensibles a la forma de la partícula. Al romper la simetría esférica de la partícula, se aumenta la intensidad de la resonancia considerablemente y el pico de resonancia se recorre hacia el rojo. Esto se ve muy claro, por ejemplo, al comparar la eficiencia de extinción espectral de una esfera con la de un disco circular. Al cambiar la sección transversal circular del disco a formas más complejas, el pico de resonancia se puede mover todavía más hacia el rojo y también se puede aumentar todavía más la intensidad. Para partículas muy pequeñas, del orden de 10 nm, aunque la forma sea muy compleja, la resonancia sigue siendo predomina-

temente dipolar. Es decir que, fijando el material de la partícula, el medio exterior y las dimensiones características, es posible diseñar partículas para sintonizar resonancias plasmónicas de tipo dipolar sobre un intervalo espectral muy amplio, cambiando solamente su forma.

Para partículas en forma de cilindros largos, toma importancia también el modo longitudinal de la partícula y hemos encontrado que la ubicación espectral del modo longitudinal depende de la sección transversal del cilindro.

Hemos visto que la posición espectral de la resonancia plasmónica está determinada primordialmente por la forma de la partícula y la función dieléctrica del metal. La resonancia siempre se recorre al rojo con respecto a la resonancia del sistema más básico, que es la esfera homogénea de 10 nm (o menos) embebida en aire. Para las partículas de oro, se presenta esta resonancia alrededor de los 500 nm, de manera que los sistemas más complejos presentarán la resonancia espectral a longitudes de onda más largas. En el caso de partículas de plata, la resonancia de la esfera de 10 nm de diámetro embebida en aire ocurre alrededor de los 350 nm. Con nanopartículas de plata es entonces posible sintonizar resonancias sobre todo el espectro visible.

En lo que respecta al efecto de cambiar de material, hemos visto que para partículas de la misma forma y dimensiones, con la plata siempre se obtienen resonancias más intensas que con el oro. Sin embargo, con la plata aparecen modos multipolares más rápidamente, lo que provoca una disminución en la intensidad del modo dipolar.

Al colocar las partículas sobre un sustrato puede aparecer un nuevo pico de resonancia y, en general, se observa un ensanchamiento del pico y un corrimiento al rojo de la resonancia.

Con la herramienta computacional que tenemos es posible hacer cálculos con aplicaciones en muchas áreas. Como un ejemplo, en el capítulo 6 presentamos cálculos

con un sistema que representa un modelo sencillo de celda solar plasmónica; el sistema estudiado consiste de una partícula plasmónica depositada sobre una capa de silicio. Los resultados muestran que la partícula metálica puede producir una intensificación del campo eléctrico dentro de la capa de silicio, comparado con lo que se tiene sin la partícula metálica. Además de la intensificación del campo, las nanopartículas funcionan como elementos esparcidores para acoplar parte de la luz solar incidente a la capa de silicio. Utilizando este modelo sencillo de celda solar plasmónica se cuantificó el campo total dentro de la celda. Encontramos que, en todos los casos estudiados, la intensidad total en el interior de la celda es mayor cuando se tiene la nanopartícula metálica.

Referencias

- Atwater, H. A. y Polman., A. (2010). Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Materials*, **9**: 205–213.
- Bohren, C. F. y Huffman, D. R. (1983). *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley and Sons, Inc., Nueva York, primera ed. 530 pp.
- Catchpole, K. R. y Polman., A. (2008). Design principles for particle plasmon enhanced solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, **93**(191113): 191113–1–191113–3.
- Collinge, M. J. y Draine, B. T. (2004). Discrete-dipole approximation with polarizabilities that account for both finite wavelength and target geometry. *J. Opt. Soc. Amer. A*, **21**: 2023–2028.
- Courant, R. y Hilbert, D. (1953). *Methods of mathematical physics I*. New York and London, Interscience., Nueva York, primera ed. 561 pp.
- Debye, P. (1909). Der lichtdruck auf kugeln von beliebigem material. *Ann. Phys.*, **30**: 57–136.
- Draine, B. T. (1988). The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains. *Astrophys. J.*, **333**: 848872.
- Draine, B. T. y Flatau, P. J. (1994). Discrete dipole approximation for scattering calculations. *J. Opt. Soc. Amer. A*, **11**: 1491–1499.
- Draine, B. T. y Flatau, P. J. (2008). Discrete-dipole approximation for periodic targets: theory and tests. *J. Opt. Soc. Amer. A*, **25**: 2693–2703.
- Draine, B. T. y Goodman, J. (1993). Beyond clausius-mossotti- wave propagation on a polarizable point lattice and the discrete dipole approximation. *Astrophys J.*, **405**: 685–697.
- Druger, S. D., Kerker, M., y D.-S. Wang, D. D. C. (1979). Light scattering by inhomogeneous particles. *Astrophys J.*, **18**: 3888–3889.
- Etchegoin, P. G., Le Ru, E. C., y Meyer, M. (2006). An analytic model for the optical properties of gold. *J. Chem. Phys.*, **125**: 164705–1–164705–3.
- Garnett, J. C. M. (1904). Colours in metal glasses and in metallic films. *Philos. Trans. R. Soc.*, **203**: 385–420.
- Gielis, J. (2003). A generic geometric transformation that unifies a wide range of natural and abstract shapes. *Amer. J. Botany*, **90**: 333–338.

- Goodman, J. J. y Draine, B. T. (1991). Application of fast-fourier-transform techniques to the discrete-dipole approximation. *Optics Letters*, **16**: 1198–1200.
- Jackson, J. (1983). *Classical Electrodynamics*. Wiley and Sons, Inc., Nueva York, primera ed. 300 pp.
- Johnson, P. B. y Christy, R. W. (1972). Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B*, **6**: 4370.
- Kattawar, G. W. y Humphreys, T. J. (1980). *Electromagnetic scattering from two identical pseudospheres, in Light Scattering by Irregularly Shaped Particles*. Plenum, Nueva York, d. w. shuerman ed. 177-190 pp.
- Maradudin, A. A., Michel, T., M. A. R., y Méndez, E. R. (1990). Enhanced backscattering of light from a random grating. *Ann. of Phys. (NY)*, **203**: 255–307.
- Mie, G. (1908). Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions. *Ann. Phys.*, **25**(3): 377–445.
- Pala, R. A., White, J., E. Barnard, J. L., y Brongersma., M. L. (2009). Design of Plasmonic Thin-Film Solar Cells with Broadband Absorption Enhancements. *Adv. Mater*, **21**: 3504–3509.
- Purcell, E. M. y Pennypacker, C. R. (1973). Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains. *Astrophys. J.*, **186**: 705–714.
- Rahmani, A., Chaumet, P. C., y Bryant, G. W. (2002). Coupled dipole method with an exact long-wavelength limit and improved accuracy at finite frequencies. *Optics Letters*, **27**: 2118–2120.
- Rakic, A. D., Djurisic, A. B., Elazar, J. M., y Marian, L. (1998). Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. *Appl. Opt.*, **37**: 5271–5283.
- Shapiro, P. R. (1975). Interstellar polarization: magnetite dust. *Astrophys J.*, **201**: 151–164.
- Singham, S. B. y Bohren, C. F. (1987). Light scattering by an arbitrary particle: a physical reformulation of the coupled dipole method. *Optics Letters*, **12**: 10–12.
- Sommerfeld, A. (1909). The propagation of waves in wireless telegraphy. *Ann. Phys.*, **28**: 665–736.
- Tassadit, A., D. Macías, J. A. S.-G., y Adam, P. M. (2011). Metal nanostars: Stochastic optimization of resonant scattering properties. *Superlattices and Microstructures*, **49**: 288–293.
- Toland, B. y Houshmand, B. (1993). Modeling of nonlinear active regions with the fdtd method. *IEEE Microwave and guided wave*, **3**: 333–335.

- Van de Hulst, H. C. (1981). *Light Scattering by Small Particles*. Dover, Nueva York, primera ed. 470 pp.
- Wiscombe, W. (1980). Improved mie scattering algorithms. *Appl. Opt*, **19**: 1505–1509.
- Zenneck., J. (1907). About the propagation of electromagnetic plane waves along a conductor plane and their relationship to wireless telegraphy. *Ann. Phys.*, **23**: 846–866.

Apéndice A

El límite cuasiestático

En la solución del problema de la interacción de luz con una esfera muy pequeña por medio de la aproximación cuasiestática se desprecian efectos de retardo. Esto quiere decir que suponemos que todos los electrones de la partícula están sujetos, simultáneamente, al mismo campo incidente. En este caso la fase del campo electromagnético incidente es constante sobre el volumen de la partícula y se puede calcular la respuesta suponiendo una partícula esférica homogénea de radio a inmersa en un campo eléctrico uniforme. Este límite es válido si las dimensiones que caracterizan al objeto son pequeñas comparadas con la longitud de onda.

A diferencia de la geometría utilizada en el capítulo 3, en donde el campo eléctrico se suponía en la dirección del eje x , por conveniencia suponemos ahora que la partícula está bajo la influencia de un campo eléctrico constante en la dirección del eje z (ver figura 58), y que el medio exterior es isotrópico y no absorbente, con constante dieléctrica ϵ_2 . La respuesta dieléctrica de la esfera, cuyo centro está en el origen, está descrita por la función $\epsilon_1(\omega)$. Las cargas positivas se suponen inmóviles ante la presencia del campo eléctrico pero las negativas, es decir los electrones de conducción, se pueden mover dentro de la partícula.

Tomando el tamaño característico de la partícula como d , definimos un nuevo sistema de coordenadas $x' = \frac{x}{d}$, $y' = \frac{y}{d}$ y $z' = \frac{z}{d}$, de manera que $\frac{\partial}{\partial x} = \frac{1}{d} \frac{\partial}{\partial x'}$, etc. En este nuevo sistema, las ecuaciones de Maxwell que involucran a los rotacionales se pueden

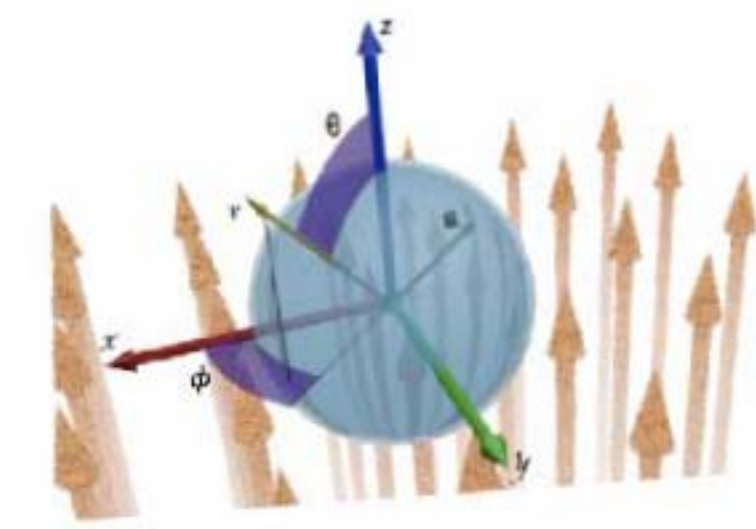


Figura 58. Esquema de referencia.

escribir de la forma

$$\nabla' \times \vec{E} = -i\frac{\omega}{c}d\vec{B}, \quad (163)$$

$$\nabla' \times \vec{H} = i\frac{\omega}{c}d\epsilon\vec{E}. \quad (164)$$

Dado que estamos suponiendo que la partícula es muy pequeña comparada con la longitud de onda, se cumple que $\frac{\omega d}{c} \ll 1$. Podemos entonces escribir que

$$\nabla' \times \vec{E} = 0, \quad (165)$$

$$\nabla' \times \vec{H} = 0. \quad (166)$$

Esto podría interpretarse como que la velocidad de la luz es infinitamente grande o que la respuesta es instantánea. Es decir que estamos en un régimen en el que no hay retardo.

En este límite los campos son irrotacionales y están desacoplados, pues el campo eléctrico \vec{E} ya no da origen a un campo magnético \vec{B} . Esto es precisamente lo que ocurre en electrostática. El régimen cuasiestático está caracterizado porque se mantiene la dependencia temporal pero no la espacial del campo electromagnético.

Es conveniente resolver el problema en términos del potencial eléctrico ψ , tal que $\vec{E} = -\nabla\psi$. De la ecuación (165) vemos que el potencial debe satisfacer la ecuación de Laplace $\nabla^2\psi = 0$, así como las condiciones de frontera del problema. Éstas se pueden representar por la condición $\epsilon_1 \frac{\partial\psi}{\partial n} = \epsilon_2 \frac{\partial\psi}{\partial n}$, además de que el potencial debe ser continuo en todo el espacio, incluyendo las fronteras. El potencial también debe ser finito, excepto en fuentes puntuales externas.

Dada la geometría del problema, consideramos aquí la solución de la ecuación de Laplace en coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) . Es decir

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial\psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\psi}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2} = 0. \quad (167)$$

Debido a la simetría del problema, tenemos que la solución debe ser independiente del ángulo azimutal ϕ . Proponemos entonces soluciones de la forma

$$\psi(r, \theta) = \frac{U(r)}{r} P(\theta), \quad (168)$$

de manera que se cumple

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{U(r)}{r} \right) \right) P(\theta) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial P(\theta)}{\partial\theta} \right) \frac{U(r)}{r} = 0. \quad (169)$$

Dividiendo entre (168) tenemos que

$$\frac{r}{U(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{U(r)}{r} \right) \right) + \frac{1}{P(\theta)} \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial P(\theta)}{\partial\theta} \right) = 0. \quad (170)$$

Vemos que el primer término es solamente función de r , mientras que el segundo es solamente función de θ . Para que la igualdad se cumpla, el primer término (función de r) debe ser igual al negativo del segundo (función de θ). Esto solamente puede ocurrir si cada uno de estos términos es igual a una constante. Sean estas constantes $+Q$ para la parte radial y $-Q$ para la angular. La ecuación para la dependencia angular se puede

entonces escribir de la forma

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dP(\theta)}{d\theta} \right) + P(\theta)Q = 0. \quad (171)$$

Con el cambio de variable $x = \cos \theta$, tenemos que $\frac{d}{d\theta} = -\sin \theta \frac{d}{dx}$ y podemos reescribir esta ecuación de la forma

$$\frac{d}{dx} \left((1-x^2) \frac{dP(x)}{dx} \right) + QP(x) = 0. \quad (172)$$

Escogemos la constante $Q = \ell(\ell + 1)$ [Courant y Hilbert, 1953], con ℓ entero. Se trata entonces de la ecuación de Legendre, cuya solución está dada por los polinomios de Legendre $P_\ell(x)$. Estos se pueden escribir de manera compacta con la fórmula de Rodríguez

$$P_\ell(x) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{dx^\ell} (x^2 - 1)^\ell. \quad (173)$$

Los primeros cuatro de estos polinomios son $P_0(x) = 1$, $P_1(x) = x$, $P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$ y $P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^2 - 3x)$.

Por otro lado, para la ecuación radial tenemos

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{U(r)}{r} \right) \right) = \frac{U(r)}{r} \ell(\ell + 1), \quad (174)$$

que podemos reescribir como

$$\frac{d^2 U(r)}{dr^2} - \frac{U(r)}{r^2} \ell(\ell + 1) = 0. \quad (175)$$

La solución general de esta ecuación es de la forma

$$U = Ar^{\ell+1} + Br^{-\ell}. \quad (176)$$

Dentro de la esfera el potencial tiene que ser finito en el origen, por lo que la solución debe ser de la forma

$$\psi_1(r, \theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} C_\ell r^\ell P_\ell(\cos \theta). \quad (177)$$

Fuera de la esfera tenemos entonces que

$$\psi_2(r, \theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} [A_{\ell}r^{\ell} + B_{\ell}r^{-(\ell+1)}] P_{\ell}(\cos \theta). \quad (178)$$

Muy lejos de la esfera, el potencial del campo aplicado debe ser de la forma $-E_0z = -E_0r \cos \theta$. Entonces, cuando $r \rightarrow \infty$

$$\psi_2(r, \theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} A_{\ell}r^{\ell} P_{\ell}(\cos \theta) = -E_0r \cos \theta \quad (179)$$

dado que $P_1(\cos \theta) = \cos \theta$, para empatar la dependencia en r nos quedamos solamente con el término $\ell = 1$, de manera que

$$A_1 = -E_0. \quad (180)$$

Tenemos también que $A_0 = 0$ y, para $\ell > 1$, que $A_{\ell} = 0$.

En $r = a$ el potencial debe ser continuo, de manera que debe cumplirse que $\psi_2(a, \theta) = \psi_1(a, \theta)$. Por lo que

$$-E_0a \cos \theta + \frac{B_1}{a^2} \cos \theta = C_1a \cos \theta. \quad (181)$$

Por otro lado, también debe cumplirse que

$$\epsilon_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial r} = \epsilon_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial r}, \quad (182)$$

de manera que

$$\epsilon_2 \left[-E_0 \cos \theta - 2 \frac{B_1}{r^3} \cos \theta \right] = \epsilon_1 C_1 \cos \theta. \quad (183)$$

De (181) y (183) encontramos finalmente que

$$B_1 = a^3 E_0 \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{(2\epsilon_2 + \epsilon_1)}, \quad (184)$$

y

$$C_1 = E_0 \left(\frac{-3\epsilon_2}{2\epsilon_2 + \epsilon_1} \right). \quad (185)$$

El potencial dentro de la esfera es entonces

$$\psi_1(r, \theta) = -E_0 \left(\frac{3\epsilon_2\epsilon_1 r \cos \theta}{2\epsilon_2 + \epsilon_1} \right), \quad (186)$$

mientras que el potencial fuera de la esfera es

$$\psi_2(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta + \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2) a^3}{(2\epsilon_2 + \epsilon_1) r^2} E_0 \cos \theta. \quad (187)$$

Dado que el campo está dado por $\vec{E} = -\nabla\psi$, vemos entonces que dentro de la esfera el campo es uniforme

$$\vec{E}_1 = E_0 \left(\frac{3\epsilon_2\epsilon_1}{2\epsilon_2 + \epsilon_1} \right) \hat{z}. \quad (188)$$

El segundo término del potencial (187) tiene la forma del potencial de un dipolo

$$\psi_d(r, \theta) = -\frac{p \cos \theta}{\epsilon_2 r^2}. \quad (189)$$

donde p es la magnitud del momento dipolar. Comparado con el potencial esparcido

$$\psi_{2sca} = \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2) a^3}{(2\epsilon_2 + \epsilon_1) r^2} E_0 \cos \theta, \quad (190)$$

concluimos que el momento dipolar de la esfera está entonces dado por

$$p = \epsilon_2 \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{(2\epsilon_2 + \epsilon_1)} a^3 E_0 \quad (191)$$

la polarizabilidad α de la esfera es entonces

$$\alpha = \frac{\epsilon_2 (\epsilon_2 - \epsilon_1)}{(2\epsilon_2 + \epsilon_1)} a^3. \quad (192)$$

En esta aproximación no ocurren excitaciones debido al campo magnético.

Consideramos ahora que la partícula se ilumina con una onda plana que viaja en la dirección x , con el campo en la dirección del eje z . Se tiene entonces un dipolo oscilante

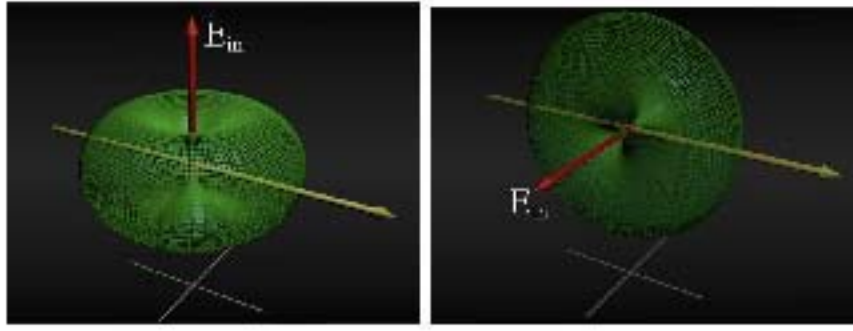


Figura 59. Distribución angular de la intensidad de esparcimiento de un dipolo para luz polarizada horizontal y verticalmente.

que produce radiación. La respuesta dieléctrica de la partícula $\epsilon_1(\omega)$ depende entonces de la frecuencia de oscilación y es posible encontrar condiciones de resonancia. El campo interno y la polarizabilidad en la esfera metálica muestran un comportamiento resonante cuando el denominador de estas ecuaciones se minimiza. Esto es, cuando $|\epsilon_1 + 2\epsilon_2| \rightarrow 0$.

Si la parte imaginaria de la función dieléctrica ϵ_2 es pequeña o despreciable, la frecuencia de resonancia puede establecerse mediante la relación

$$\epsilon_1(\omega) = -2\epsilon_2. \quad (193)$$

Utilizando el modelo del gas de electrones libres, donde $\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$, se encuentra que la frecuencia de resonancia estaría dada, en este caso por la relación

$$\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}. \quad (194)$$

El campo radiado por un dipolo oscilando a lo largo de z está dado, en la zona de ondas ($kr \gg 1$), por la expresión [Jackson, 1983]

$$E_\theta = -\frac{pk^2 \sin \theta}{r} e^{i(kr - \omega t)}. \quad (195)$$

Se tiene además que $H_\phi = E_\theta$ y que $E_r = E_\theta = B_r = B_\theta = 0$. En nuestro caso, p estaría dado por la ecuación (191). El patrón de radiación en intensidad se muestra en

la figura 59. Este es el tipo de distribución angular que se observa en el esparcimiento de partículas muy pequeñas.

La amplitud compleja del campo radiado puede escribirse de la forma

$$\frac{\vec{E}_{sca}}{E_0} = S(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{-ikr} \hat{\theta}, \quad (196)$$

donde

$$S(\theta, \phi) = i\alpha k^3 \sin \theta. \quad (197)$$

Sabemos que la sección transversal de extinción está relacionada con la amplitud de esparcimiento en la dirección de incidencia (ecuación (124)). En nuestro sistema de coordenadas podemos entonces escribir

$$C_{ext} = \frac{4\pi}{k^2} \Re \left\{ S\left(\theta = \frac{\pi}{2}, \phi = 0\right) \right\}. \quad (198)$$

substituyendo (197), encontramos que

$$C_{ext} = 4\pi k \Im \{ \alpha \}, \quad (199)$$

donde α está dada por la ecuación (192). Substituyendo α encontramos que

$$C_{ext} = \pi a^2 4x \Im \left\{ \frac{\epsilon_2 (\epsilon_2 - \epsilon_1)}{(2\epsilon_2 + \epsilon_1)} \right\}. \quad (200)$$

Con lo que la eficiencia de extinción se puede escribir como

$$Q_{ext} = 4x \Im \left\{ \frac{\epsilon_2 (\epsilon_2 - \epsilon_1)}{(2\epsilon_2 + \epsilon_1)} \right\}. \quad (201)$$

Vemos que para el caso $\epsilon_2 = 1$, esta fórmula coincide con la ecuación (129) cuando $Q_{sca} \ll Q_{abs}$.