



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS
IFUNAM / FACULTAD DE CIENCIAS – UNAM
ÓPTICA / ACÚSTICA

VIBRACIONES ACÚSTICAS EN NANOPARTÍCULAS
METÁLICAS

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:
RAFAEL SILVA QUIROZ

TUTOR PRINCIPAL
RAÚL PATRICIO ESQUIVEL SIRVENT
IFUNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

CARLOS VILLARREAL LUJÁN
IFUNAM

VICENTA SÁNCHEZ MORALES
FACULTAD DE CIENCIAS - UNAM

MÉXICO, D. F., SEPTIEMBRE 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.

Cómité Tutorial:

- Tutora Principal: Dr. Raúl Esquivel Sirvent.
- Miembro Cómité Tutorial: Dra. Vicenta Sánchez Morales.
- Miembro Cómité Tutorial: Dr. Carlos Villarreal Luján

Comité Sinodal:

- Dr. Raúl Patricio Esquivel Sirvent - IFUNAM
- Dra. Martha Palomino Ovando - FCFM - BUAP
- Dr. Pablo Luis Rendón Garrido - CCADET
- Dr. Marcos Ley Koo - Facultad de Ciencias - UNAM
- Dr. Alejandro Reyes Coronado - Facultad de Ciencias - UNAM

Índice general

1. Introducción	1
2. Antecedentes y Marco teórico	4
2.1. Vibraciones acústicas de nanopartículas	4
2.2. Modos y atenuación de vibraciones acústicas coherentes en nano- partículas de plata	7
2.3. Espectroscopia de resolución temporal: Medición de la transmisión óptica	10
2.4. Parámetros ópticos y elásticos	11
2.4.1. Parámetros elásticos	12
2.4.2. Función dieléctrica	13
3. Oscilaciones radiales de una esfera elástica en un fluido compresible	16
3.1. Ecuación de equilibrio de fuerzas	17
3.2. Relación de esfuerzo - deformación	19
3.3. Ecuaciones de movimiento: Ecuación de Navier	21
3.3.1. Planteamiento de la ecuación de Navier para encontrar los modos normales de vibración de una esfera elástica	22
3.3.2. Solución de la ecuación de Navier con condiciones de frontera	23
4. Esparcimiento de radiación electromagnética por una partícula esféri- ca	28
4.1. Formulación general del problema	30
4.1.1. Solución escalar	32
4.1.2. Solución vectorial	34

4.2. Teoría de Mie	35
4.2.1. Campos incidente, esparcido e interno	36
4.2.2. Determinación de los coeficientes de Mie	37
4.2.3. Sección eficaz de esparcimiento	39
5. Transmisión óptica dependiente del tiempo	41
6. Cálculos numéricos y resultados	47
6.1. Frecuencias y tiempos de atenuación para nanopartículas metálicas vibrando inmersas en un medio.	50
6.2. Períodos de vibración	56
6.3. Transmisión óptica en función del tiempo	58
6.3.1. Transmisión óptica en nanopartículas metálicas inmersas en aire	62
6.3.2. Transmisión óptica en nanopartículas inmersas en vidrio . . .	66
6.3.3. Transmisión óptica en nanopartículas inmersas en agua . . .	70
6.4. Correcciones en la función dieléctrica	77
7. Conclusiones y comentarios finales	81
Bibliografía	83
Appendix	87
A. Transformaciones infinitesimales afines	87
B. Cálculo del parámetro s para obtener el modo normal $n = 0$	91

Capítulo 1

Introducción

En los últimos años el estudio de nanomateriales ha crecido en gran medida debido a las aplicaciones tecnológicas que se pueden generar. De acuerdo con la *National Nanotechnology Initiative* se tiene por convención considerar como nanomateriales a aquellos cuyas dimensiones se encuentran en una escala entre 1 y 100 nanómetros.

Un tipo de nanomaterial son las nanopartículas, de las cuales se encuentran varias aplicaciones. Las nanopartículas pueden ser componentes de dispositivos ópticos [2], al transferir energía electromagnética a través de guías de onda plasmónicas. Asimismo, algunos autores proponen el uso de nanopartículas para almacenamiento de datos [1], considerando que la resonancia plasmónica depende de la geometría de la nanopartícula y la longitud de onda de la luz incidente. Al modificar la geometría y orientación de una nanopartícula la intensidad de luz dispersada y absorbida cambia. Por otro lado, también se ha estudiado el uso de nanopartículas como detectores de biomoléculas basados en dispersión de luz [3] así como las propiedades ópticas a través de experimentos para medir absorción y esparcimiento óptico, que como se mencionaba anteriormente, permite además de caracterizar la nanopartícula conocer sus propiedades estructurales y vibracionales [5]. En campos de investigación médica por ejemplo, se empieza a experimentar con nanopartículas de oro para diseñar terapias contra el cáncer [4].

Lo anterior ha motivado a estudiar sistemas *partícula - matriz*¹ conformados por muy pocas nanopartículas pretendiendo el caso de una partícula sola y aislada. En estos sistemas se asegura el aislamiento de la partícula proveyendo una densidad muy baja de nanopartículas en la matriz, lo que asegura que no interactúen óptica ni mecánicamente debido a la gran distancia entre sí. A pesar de que teóricamente ya existían algunos modelos (como la teoría de Mie) para estudiar la respuesta óptica de objetos muy pequeños, el estudio de estos materiales se vio mermado durante varios años debido a la falta de técnicas no invasivas así como la generación en laboratorio de los mismos nanomateriales. El estudio de estos nanomateriales se hace mediante espectroscopia de resolución temporal, lo que permite saber cómo se comporta la partícula al ser irradiada con luz, es decir, cómo absorbe o esparce la luz que se le incide.

Medir cantidades como absorción o esparcimiento permite caracterizar a la nanopartícula en tamaño y forma. La espectroscopia de resolución temporal, como se detallará en las siguientes secciones, consta básicamente de dos etapas: primero se excita la muestra con radiación electromagnética de frecuencia conocida (generalmente un pulso láser con frecuencia de onda cercana a la frecuencia de plasma del material). Posteriormente, ya excitada la muestra se ilumina con otro pulso que puede o no ser de la misma frecuencia que el primero pero sí de menor intensidad. Este segundo pulso mide la absorción o esparcimiento con un fotodetector colocado después de la muestra en algún ángulo respecto al camino óptico del láser. Si se realizan mediciones con diferentes tiempos de desfase entre el pulso de excitación y el pulso de medición, se puede obtener información de cómo evoluciona la absorción o esparcimiento en el tiempo. Conocer la absorción o esparcimiento en función del tiempo permite conocer las propiedades vibracionales como son los modos normales de vibración de la nanopartícula. Dicha vibración es el resultado de la rápida expansión de la nanopartícula cuando ésta es irradiada con un láser y los electrones

¹Por *matriz* se entiende el medio físico con parámetros ópticos y elásticos conocidos, en el que está inmersa la partícula. Generalmente este medio es un dieléctrico como alguna solución acuosa o vidrio.

de conducción en su superficie transfieren el exceso de energía a la red.

En la presente tesis se tiene como objetivo simular numéricamente la transmisión óptica dependiente del tiempo de nanopartículas metálicas inmersas en un medio dieléctrico y calcular la frecuencia fundamental de vibración acústica de las mismas. Las motivaciones para realizar este trabajo son:

- Mostrar que la integración de teoría electromagnética y teoría elástica (teorías macroscópicas) genera resultados que coinciden con las mediciones experimentales tal como se reporta en la literatura [7] , [14], sin aludir a efectos cuánticos.
- El estudio vibracional de nanopartículas en su mayoría sólo se hace de manera experimental [26].

En la parte electromagnética se implementan resultados de la teoría de Mie mientras que en la parte elástica se soluciona la ecuación de Navier sugerida por algunos autores [7] , [16] donde bosquejan ya un análisis más detallado de la respuesta vibracional de las nanopartículas.

En el capítulo 2 se presentan los antecedentes y el marco teórico que se implementará. Por su extensión se continúa el marco teórico en los capítulos 3 y 4. En el capítulo 3 se detalla el estudio de las oscilaciones radiales de una esfera elástica en un fluido elástico. En el capítulo 4 se presenta el estudio del esparcimiento de radiación electromagnética por una partícula esférica. La propuesta para estudiar las vibraciones acústicas de nanopartículas metálicas se presenta propiamente en el capítulo 5. Finalmente en el capítulo 6 se presentan los resultados de cálculos numéricos realizados en un código escrito como parte de esta tesis en lenguaje *Python*. Los resultados generados numéricamente se comparan con los resultados experimentales disponibles encontrando que hay concordancia entre sí.

Capítulo 2

Antecedentes y Marco teórico

En este capítulo se hace una revisión de las herramientas teóricas usadas así como los artículos referencia para este trabajo. Los artículos que se usan como punto de partida y referencia son *Probing Elasticity at the Nanoscale: Terahertz Acoustic Vibration of Small Metal Nanoparticles* [7] y *Coherent acoustic mode oscillation and damping in silver nanoparticles* [8]. En ambos textos se estudian los modos de vibración acústica de nanopartículas metálicas inmersas en vidrio mostrando las curvas experimentales medidas para la transmisión óptica dependiente del tiempo.

En las secciones 2.1 y 2.2 se describen de manera breve y general los artículos [7] y [8] respectivamente. En la sección 2.3 se describe la transmisión óptica así como la interpretación que se le da en este modelo. En la sección 2.4 se exponen los parámetros ópticos y elásticos que son empleados en los cálculos de este trabajo.

2.1. Vibraciones acústicas de nanopartículas

En el artículo *Probing Elasticity at the Nanoscale: Terahertz Acoustic Vibration of Small Metal Nanoparticles* [7], se estudia a través de espectroscopia de resolución temporal la respuesta acústica de nanopartículas de platino con dimensiones entre 1.3 y 3 nanómetros de diámetro inmersas en vidrio. La respuesta acústica encontrada consiste propiamente en vibraciones acústicas con frecuencias entre 1.1 y 2.6 THz. Las frecuencias medidas coinciden con el cálculo teórico basado en teoría del medio

continuo, en específico con teoría elástica, demostrando que a escalas nanométricas aún es válida ésta teoría macroscópica.

En este estudio fueron elegidas partículas de platino debido a que presentan poca oxidación al estar en medios como soluciones acuosas. La fabricación de las nanopartículas es realizada mediante la deposición de platino en un sustrato, en este caso vidrio. Asimismo, en este proceso se procura depositar una fracción muy pequeña del metal. Una baja concentración de nanopartículas implica una interacción óptica despreciable, lo que tiene como resultado que las nanopartículas estén muy lejos entre sí y que cada nanopartícula se considere como aislada.

La técnica empleada para medir las vibraciones acústicas fue mediante excitación de la muestra con luz y la respectiva medición de luz esparcida *pump probe technique*. Esta técnica es una forma de espectroscopia de resolución temporal y consiste en incidir un láser pulsante (76 MHz) de zafiro, con longitud de onda de 840 nm en la nanopartícula, a modo de excitar los electrones de conducción de ésta. Después de un breve intervalo de tiempo, un segundo pulso láser de menor potencia se hace incidir sobre la nanopartícula para medir la transmisión óptica (ver Figura 2.1).

En este artículo se busca principalmente el modo fundamental de vibración *breathing mode* para nanopartículas de platino de 1.3, 1.5, 2.4 y 3 nanómetros. Al realizar mediciones, encuentran que el período de oscilación es linealmente proporcional al tamaño de la partícula y que coincide con los cálculos hechos con teoría macroscópica para el modo radial fundamental de vibración de una nanopartícula modelada como una esfera elástica. Para el cálculo se considera una esfera elástica, homogénea y embebida en un medio isótropico con constantes elásticas conocidas. Usando la ecuación de Navier con las condiciones de frontera adecuadas (continuidad en el desplazamiento y esfuerzo radial) se tiene como resultado una expresión para el modo fundamental de vibración $\tilde{\omega}_0$ tal que:

$$X_R = \frac{\tilde{\omega}_0 r_0}{C_L^p}, \quad (2.1.1)$$

donde X_R es una cantidad adimensional y se conoce como *frecuencia compleja reducida*, r_0 es el radio de la nanopartícula y C_L^p es la velocidad longitudinal del sonido

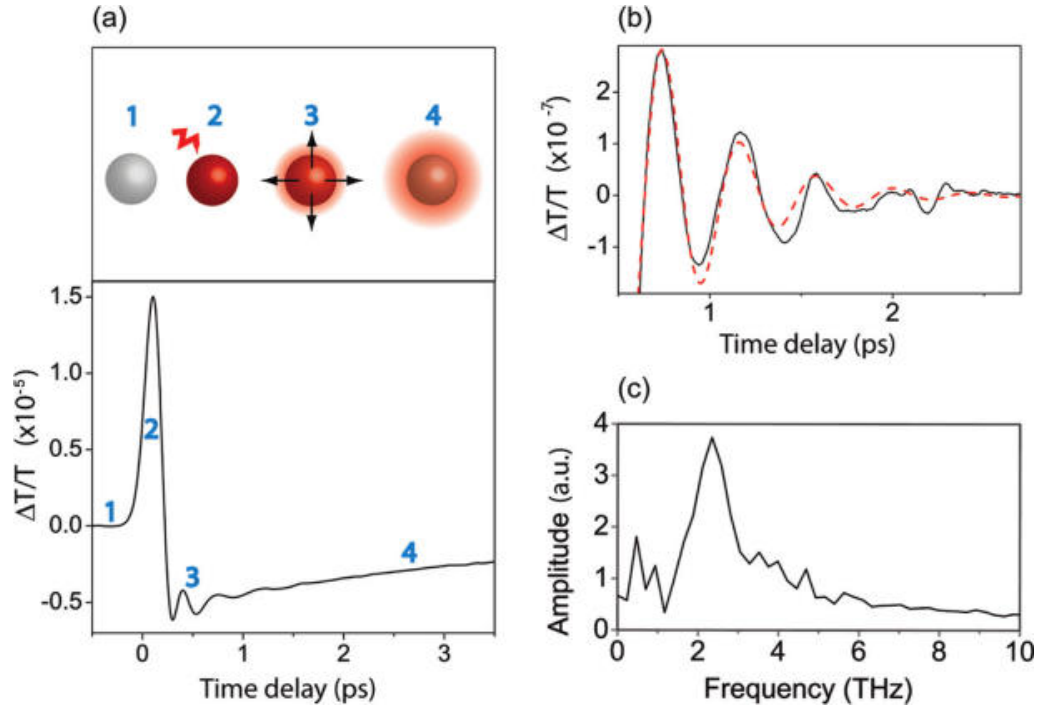


Figura 2.1: (a) Cambio en la transmisión óptica como función del tiempo de retardo entre el pulso de prueba y el pulso de excitación para una nanopartícula de platino de 1.5nm inmersa en vidrio (parte de abajo). El proceso de vibración se esquematiza en la parte superior: En un primero momento (1) la nanopartícula se encuentra en equilibrio térmico con su entorno, después hay una excitación de los electrones de conducción (2) los cuales entran en equilibrio térmico con la red. En (3) se tiene la vibración acústica que transfiere energía al entorno (4). En (b) se aprecia la parte oscilatoria de la transmisión óptica así como su transformada de Fourier (c). Imagen tomada del artículo [7].

del material que conforma la nanopartícula. A su vez X_R está dada por:

$$\frac{X_R}{\tan(X_R)} = 1 - \frac{X_R^2}{\eta} \frac{1 + i \frac{X_R}{\alpha}}{X_R^2 + 4(\alpha\gamma)^2 \left(\frac{1}{\eta\beta^2} - 1 \right) \left(1 + i \frac{X_R}{\alpha} \right)}, \quad (2.1.2)$$

donde α , β , γ y η son parámetros relacionados con los parámetros elásticos de la nanopartícula y del medio: $\alpha = C_L^m/C_L^p$, $\beta = C_T^m/C_T^p$, $\gamma = C_T^m/C_L^m$ y $\eta = \rho^m/\rho^p$, donde $C_L^{p,m}$ y $C_T^{p,m}$ son las velocidades del sonido longitudinales y transversales de la partícula (superíndice p) y el medio (superíndice m) así como $\rho^{p,m}$ las densidades respectivas.

2.2. Modos y atenuación de vibraciones acústicas coherentes en nanopartículas de plata

El artículo *Coherent acoustic mode oscillation and damping in silver nanoparticles* [8] se centra en el estudio del modo radial fundamental de vibración de nanopartículas de plata al ser excitadas coherentemente. Esta excitación es el resultado de la rápida transferencia de energía a la red cristalina del metal desde los electrones de conducción en la superficie, lo que conlleva a una vibración que puede ser medida con técnicas de espectroscopia.

En este caso se mide la transmisión óptica de nanopartículas de plata inmersas en un sustrato vidrioso $50BaO - 50P_2O_5$ con un láser azul con pulsos de 100 fs . La excitación se induce con un láser pulsante (80 fs) con longitud de onda en el infrarrojo cercano.

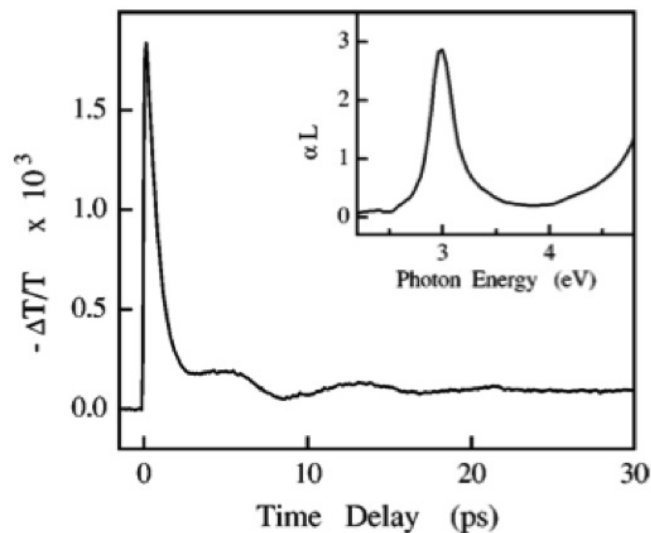


Figura 2.2: Cambio en la transmisión óptica de una nanopartícula de plata de 13 nm inmersa en vidrio excitada con radiación cercana al infrarrojo ($\hbar\omega = 2.85eV$) [8].

Una de las mediciones del cambio en la transmisión como función del tiempo se puede apreciar en la Figura 2.2. La parte oscilante de la transmisión se muestra con

más detalle en la Figura 2.3 y se aprecia que puede ser bien reproducida por una función periódica decayente de la forma:

$$f(t) = C \exp(-t/\tau_{ef}) \cos(\omega_{osc} t) \quad (2.2.3)$$

Esta aproximación permite obtener la frecuencia de vibración ω_{osc} (oscilación de acuerdo a la terminología del autor) así como el tiempo efectivo de decaimiento τ_{ef} . De esta manera, para el sistema expuesto en la Figura 2.2, $\omega_{osc} \approx 0.78$ THz y $\tau_{ef} \approx 7.7$ ps. En la Figura 2.4 se aprecian los períodos de vibración para nanopartículas con radios entre 3 y 15.3 nm.

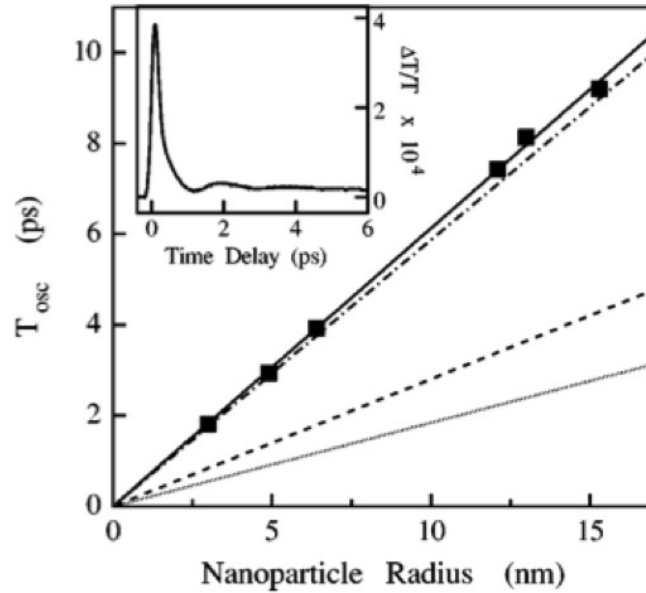


Figura 2.3: Período de vibración T_{osc} para vibraciones homogéneas como función del radio de las nanopartículas. La línea continua muestra el período calculado para el modo vibracional $n = 0$, la línea discontinua para el modo $n = 1$ y la línea punteada el modo $n = 2$. La línea punto-raya representa el caso calculado para una partícula en medio libre y modo $n = 0$. En la subfigura superior izquierda se muestra la medición de la transmisión óptica dependiente del tiempo para una nanopartícula de plata con radio de 3 nm [8].

En este artículo se propone calcular los modos fundamentales de vibración de nanopartículas considerando un sistema conformado por una esfera elástica inm-

versa en un medio elástico infinito. El vector de desplazamiento de la vibración $\vec{u}(\vec{r}, t) = u(\vec{r})e^{i\omega t} + c.c.$ puede ser calculado vía la ecuación de Navier, tomando en cuenta las condiciones de frontera, como son la continuidad del desplazamiento y el esfuerzo radial en la interfaz, llegando a encontrar que las frecuencias de vibración son inversamente proporcionales al radio de la nanopartícula. Dado que las frecuencias de vibración dependen poco del contacto de la nanopartícula con su entorno, se tiene que para partículas de plata, la diferencia entre frecuencias para los casos nanopartícula libre y nanopartícula en un medio es de apenas el 5%.

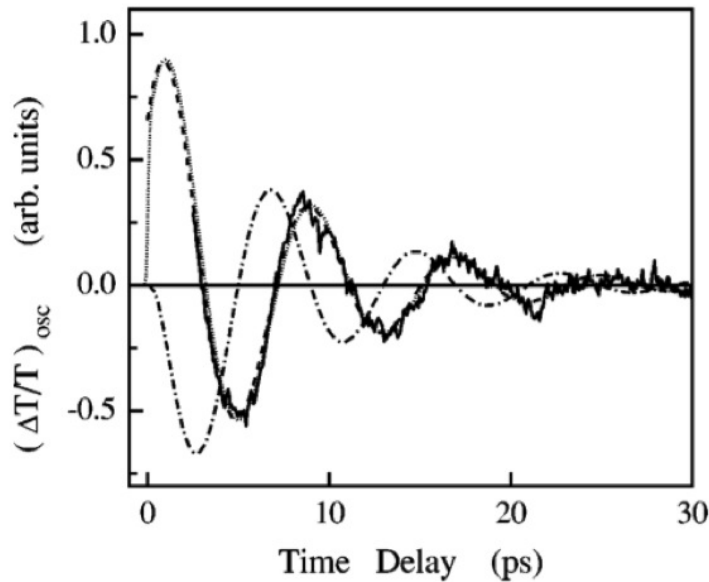


Figura 2.4: Parte oscilatoria del cambio en la transmisión para una nanopartícula de plata de 13 nm inmersa en vidrio. La curva rayada es el ajuste dado por la ecuación 2.2.3. La línea punteada se obtiene asumiendo excitación por desplazamiento generado por la red cristalina del metal. La línea punto-rayada asume acoplamiento directo con los electrones de conducción de la superficie de la nanopartícula [8].

2.3. Espectroscopia de resolución temporal: Medición de la transmisión óptica

Con el desarrollo de láseres pulsantes en la escala de los femtosegundos se ha abierto una nueva línea de investigación, al poder estudiarse fenómenos que ocurren en escalas temporales cortas. Entre estos fenómenos se tienen reacciones químicas y biológicas [13] o también fenómenos vibratorios como es el caso de esta tesis, donde las vibraciones tienen períodos en la escala de los picosegundos.

La forma de estudiar estas escalas temporales es mediante la espectroscopia ultrarrápida o espectroscopia de resolución temporal *Time Resolved Spectroscopy*. Esta técnica permite conocer la manera en que la muestra bajo estudio absorbe, transmite o refleja la luz que se hace incidir sobre ésta, véase Figura 2.5.

El arreglo experimental generalmente consiste en poner la muestra bajo estudio en el camino óptico de un haz láser pulsante *pump pulse*, de longitud de onda y frecuencia temporal relacionadas con alguna propiedad de la muestra. En el caso de nanopartículas, la longitud de onda del láser está relacionada con la frecuencia de plasma del material a manera de tener resonancia en los plasmones. Una vez excitada la muestra se procede a medir el fenómeno que la excitación produjo a través de un segundo haz láser *probe pulse*, generalmente de menor potencia y que puede ser o no el mismo que causó la excitación. Este segundo haz láser interactúa con la muestra reflejándose, transmitiéndose o absorbiéndose.

Una forma de trabajar con la transmisión, absorción o reflexión de luz es mediante el cambio que estas cantidades tienen respecto a un valor referencia. Una forma de hacer esto, es considerar el valor de estas cantidades en un momento inicial para así formular el cociente:

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{X - X_0}{X}, \quad (2.3.4)$$

donde X puede ser la transmisión, absorción o reflexión medidas y X_0 la transmisión, absorción o reflexión en un momento inicial.

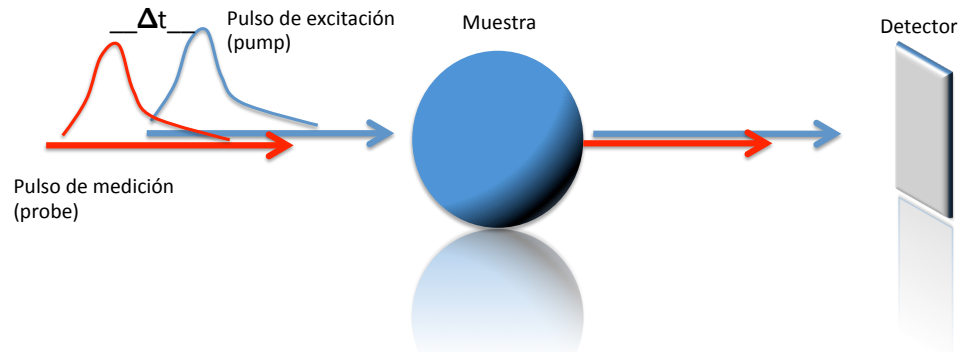


Figura 2.5: Esquema de la técnica *pump - probe*. Un primer haz láser (mostrado en color azul) se encarga de excitar a la muestra, mientras que otro haz láser (mostrado en color rojo) retrasado un intervalo Δt incide sobre la muestra con el fin de medir la absorción, transmisión o reflexión según sea el arreglo experimental.

En esta tesis se trabaja con la transmisión y su cambio $\frac{\Delta T}{T} = \frac{T - T_0}{T}$, donde T_0 es la transmisión medida de la partícula sin un impulso que la excite, es decir, cuando está en reposo. Es importante mencionar que en las gráficas de mediciones experimentales la escala temporal se reporta como un retardo en el tiempo Δt *time delay*. Esto es debido a que se realizan una serie de mediciones en las que se varía el tiempo entre el pulso de excitación y el pulso de medición, permitiendo así generar la curva. Un valor pequeño de Δt permite estudiar la vibración en los momentos iniciales, mientras que un valor más grande muestra la vibración en un estado más evolucionado. Dado que en la simulación numérica no hay mediciones, se emplea de manera equivalente una escala temporal simple.

2.4. Parámetros ópticos y elásticos

Las teorías de Mie y elástica emplean cantidades constantes intrínsecas para cada material en cuestión tales como velocidades, densidades, frecuencias de plasma y funciones dieléctricas. A continuación se exponen los valores de las cantidades que serán usadas en los diferentes capítulos, así como en la simulación numérica.

2.4.1. Parámetros elásticos

Las constantes elásticas consideradas consisten en la velocidad longitudinal del sonido C_L , la velocidad transversal del sonido C_T y la densidad del material ρ . En la tabla 2.1 se reportan las constantes elásticas para los metales que serán estudiados, mientras que en la la tabla 2.2 se reportan las constantes para los medios en que estará inmersa la nanopartícula.

Metal	$C_L(m/s)$	$C_T(m/s)$	$\rho(kg/m^3)$
Au	3240	1200	19700
Pt	3260	1730	21400
Ag	3650	1610	10400
Cu	4760	2325	8930
Al	6420	3040	2700

Tabla 2.1: Valores para las velocidades longitudinales y transversales del sonido, y densidades para diferentes metales [29].

Medio	$C_L(m/s)$	$C_T(m/s)$	$\rho(kg/m^3)$
Vidrio	5640	3280	3800
Agua	1500	0	998
Aire	330	0	1.2

Tabla 2.2: Valores para las velocidades longitudinales y transversales, así como densidades para diferentes medios [29].

2.4.2. Función dieléctrica

La función dieléctrica describe matemáticamente la manera en que los medios reaccionan al interactuar con la radiación electromagnética. Existen varios modelos para construir tal función como son el modelo para un plasma, el modelo de Lorentz y el modelo de Drude. Los tres modelos tienen en común que una onda electromagnética incide sobre un material causando polarización en éste y genera un nuevo campo electromagnético. Las diferencias entre los modelos son el tipo de materiales en los que incide la onda.

El modelo de plasma considera electrones desligados dentro del material como si se tratase de un gas. Cuando sobre estos incide un campo de la forma $E_0 e^{i\omega t}$, es decir, un campo eléctrico que oscila en el tiempo, estos reaccionan produciendo corrientes de conducción y momento dipolar en el medio. Este fenómeno se representa considerando a los electrones como osciladores armónicos. En este modelo la función dieléctrica es:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (2.4.5)$$

donde ω_p es la frecuencia de plasma definida como:

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m},$$

con n , e , ϵ_0 y m densidad de electrones, carga eléctrica, permitividad eléctrica y masa efectiva del electrón respectivamente. Como los electrones en el plasma se comportan como cargas en el extremo de resortes, al estar en presencia de un campo externo e interactuar, experimentan un modo de oscilación característica del material, es decir su frecuencia de plasma.

En el modelo de Lorentz planteado para medios dieléctricos se describe a los electrones del material como osciladores armónicos amortiguados forzados, pues en un dieléctrico no se pretende tener partículas libres ya que se trata de materiales que no tienden a formar corrientes eléctricas pero sí de polarización. Lo anterior sugiere agregar al movimiento armónico una frecuencia propia de oscilación ω_0 (para electro-

nes oscilando alrededor del núcleo) así como un factor de disipación fenomenológico γ . La función dieléctrica de Lorentz tiene la siguiente forma:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\gamma\omega - \omega_0^2)}. \quad (2.4.6)$$

Por último está el modelo propuesto por Paul Karl Drude . Este modelo se puede considerar como un caso particular del modelo de Lorentz. En el modelo de Drude no se considera a los electrones sujetos al núcleo sino libres, lo que implica que $\omega_0 = 0$. Considerar el comportamiento de electrones libres concuerda muy bien con el hecho de que los metales se pueden pensar como un gas de electrones colisionando unos con otros. De esta manera usando 2.4.6 con $\omega_0 = 0$, se tiene una expresión para la función dieléctrica de Drude:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}. \quad (2.4.7)$$

En el modelo de Drude cada colisión ocurre en una tasa promedio $\gamma = \tau^{-1}$, donde τ se conoce como el tiempo de relajación del electrón y se interpreta como el tiempo que tardan en volver a su estado de reposo los electrones excitados ante una perturbación. Asimismo, se puede incluir el parámetro ϵ_∞ ¹ en el modelo de Drude:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}. \quad (2.4.8)$$

El parámetro ϵ_∞ mide la polarización eléctrica deformacional que surge debido a los desplazamientos de cargas positivas y negativas en el material (átomos), respecto a sus posiciones de equilibrio ante la acción de un campo externo.

Las cantidades: frecuencia de plasma ω_p , tiempo de relajación τ y ϵ_∞ , se exponen en la tabla 2.3.

Es importante mencionar que existe una relación entre la función dieléctrica de un material $\epsilon(\omega)$ y su índice de refracción N :

¹Una discusión mas detallada sobre ϵ_∞ se encuentra en la referencia [15]

Metal	ϵ_∞	$\omega_p(Hz)$	$\tau = 1/\gamma(s)$
Au	9.1	1.39×10^{16}	9.3×10^{-15}
Pt	1	0.77×10^{16}	9.5×10^{-15}
Ag	3.7	1.39×10^{16}	3.1×10^{-14}
Cu	1	1.20×10^{16}	1.9×10^{-14}
Al	1	2.24×10^{16}	8.04×10^{-15}

Tabla 2.3: Valores para ϵ_∞ , la frecuencia de plasma ω_p y el tiempo de relajación τ para oro, platino, plata, cobre y aluminio [28].

$$\begin{aligned}
 \epsilon(\omega) &= \epsilon_{real} + i\epsilon_{imag} \\
 &= N^2 \\
 &= (n + i\kappa)^2,
 \end{aligned} \tag{2.4.9}$$

donde n y κ son las partes real e imaginaria del índice de refracción. Esta relación será de gran utilidad pues la sección eficaz de dispersión que resultará de la teoría de Mie depende de la función dieléctrica vía el índice de refracción. Para materiales dieléctricos, el índice de refracción N se considera constante y no cambia ante variaciones de frecuencia de la luz incidente

Medio	N
Aire	1.0002
Agua	1.3330
Vidrio	2.500

Tabla 2.4: Valores para el índice de refracción N en diferentes medios. Datos obtenidos de *refractiveindex.info*.

Para materiales metálicos, el índice de refracción resulta ser una función compleja que depende directamente de la frecuencia de la luz incidente. En este caso N obtiene de la forma $N = \sqrt{\epsilon(\omega)}$, con $\epsilon(\omega)$ del modelo de Drude.

Capítulo 3

Oscilaciones radiales de una esfera elástica en un fluido compresible

Las oscilaciones de una esfera elástica es un tema que puede resultar matemáticamente complejo. Existen varias vías para estudiar este problema, de las cuales destaca resolver la ecuación de Navier que permite obtener los modos propios de vibración de una esfera. Otra alternativa que llega a los mismos resultados de Lamb es la propuesta por D. E. Kheisin [11] en donde usando mecánica de fluidos estudia las oscilaciones de una esfera a través de potenciales de desplazamiento.

En este caso consideraremos resolver la ecuación de Navier. Para tal fin se exponen los conceptos básicos de teoría elástica en las siguientes secciones llegando a establecer la ecuación de movimiento para el desplazamiento radial de una esfera elástica.

En lo siguiente se considerará a las variables relacionadas con la esfera como un medio interno y se denotan con el subíndice I y para las variables externas con el subíndice E . De esta manera consideremos una esfera de radio r_0 , con velocidad longitudinal del sonido C_{LI} , velocidad transversal del sonido C_{TI} y densidad ρ_I . Esta esfera se encuentra inmersa en un fluido homogéneo, isotrópico y elástico con velocidad longitudinal del sonido C_{LE} , velocidad transversal del sonido C_{TE} y densidad ρ_E . La esfera se considera en el origen de un sistema coordenado. En el apéndice A se presentan de manera breve las transformaciones afines gracias a las cuales se

pueden establecer relaciones tensoriales para la derivación de la ecuación de Navier.

3.1. Ecuación de equilibrio de fuerzas

En los sistemas elásticos generalmente hay dos clases de fuerzas que pueden actuar en un medio continuo [12]. Como primer caso se consideran las fuerzas de volumen (en inglés *body forces*) que son proporcionales a la masa contenida en un elemento de volumen $\Delta\tau$. Estas fuerzas serán representadas a través del vector \vec{F} . En la Figura 3.1(a) se aprecia una esquema de este tipo de fuerza.

Como segundo conjunto de fuerzas se consideran las fuerzas de superficie (en inglés *surface forces*). Estas fuerzas actúan en un elemento de superficie $\Delta\sigma$ de un elemento de volumen $\Delta\tau$. Las fuerzas de superficie por unidad de área serán representadas por el vector de esfuerzo \vec{T} . En la Figura 3.1(b) se aprecia un esquema de una fuerza de superficie.

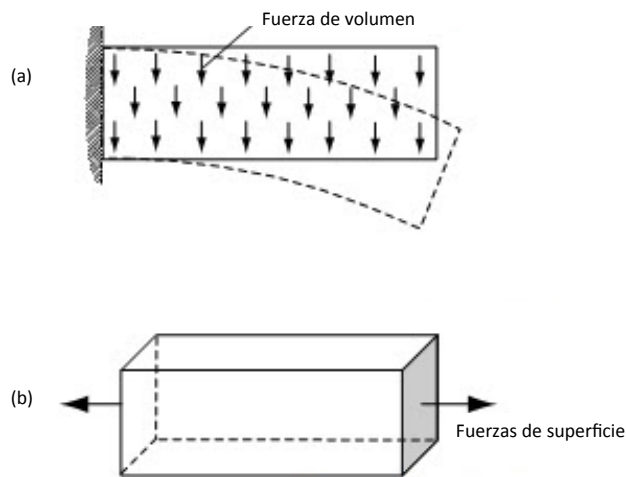


Figura 3.1: Esquema de fuerzas de volumen en una viga bajo su propio peso (a) y fuerzas de superficie actuando en caras opuestas de un cuerpo (b).

El vector de esfuerzo está íntimamente relacionado con el tensor de esfuerzo \mathbf{T} , que por lo general, se escribe en términos de sus componentes: T_{ij} . Para conocer la relación entre estas cantidades consideremos lo siguiente: sea \vec{T} el vector de esfuerzo

actuando en un elemento de superficie plana, normal a un eje x_i . La expresión para este vector en componentes a lo largo de un eje coordenado es $T_i = \hat{e}_j T_{ij}$ con \hat{e}_j vector unitario en la dirección del eje x_j .

Para interpretar el tensor T_{ij} se debe observar que esta fuerza actúa en una superficie perpendicular al eje x_i . El segundo índice indica la dirección del esfuerzo. De esta manera, para el caso $i = j$, se tiene que la fuerza actúa de manera normal a la superficie y se acostumbra escribir σ_i en lugar de T_{ii} . Para $i \neq j$ el esfuerzo actúa en el plano perpendicular al eje x_i . En la Figura 3.2 se muestra un esquema de las componentes del tensor de esfuerzo \mathbf{T} .

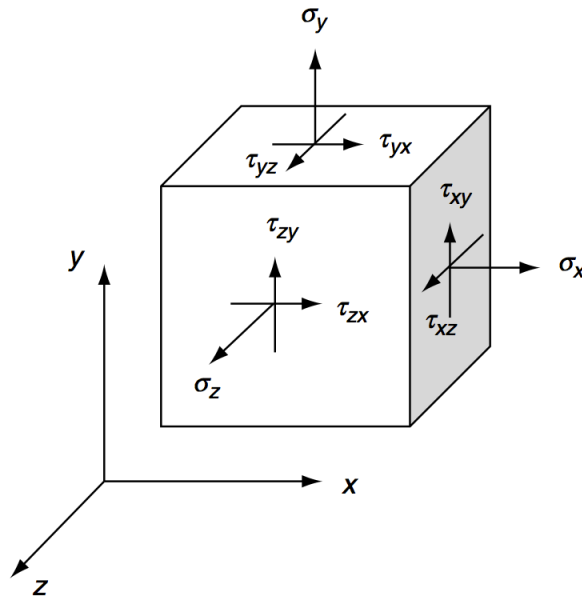


Figura 3.2: Componentes del tensor de esfuerzo.

Una manera de escribir las componentes del vector de esfuerzo en términos de las componentes de la normal unitaria $\vec{\nu}$ al elemento de superficie $\Delta\sigma$ es:

$$T_i = T_{ij}\nu_j. \quad (3.1.1)$$

Para obtener las ecuaciones de equilibrio se establece que la fuerza resultante actuando en un medio continuo debe ser cero para cada componente. Para lograr tal fin se deben integrar las fuerzas del cuerpo en todo el espacio ocupado así como las fuerzas de superficie sobre la superficie del cuerpo:

$$\int_{\tau} F_i d\tau = \int_{\sigma} T_i d\sigma = \int_{\tau} F_i d\tau + \int_{\sigma} T_{ij}\nu_j d\sigma = 0. \quad (3.1.2)$$

Se puede escribir una notación corta para la derivada parcial del tensor de esfuerzo como:

$$T_{ji,k} = \frac{\partial T_{ji}}{\partial x_k}. \quad (3.1.3)$$

Usando el teorema de la divergencia se reescribe la integral de superficie en 3.1.2 como una integral de volumen :

$$\int_{\sigma} T_{ij} \nu_j d\sigma = \int_{\tau} T_{ij,j} d\tau. \quad (3.1.4)$$

Por tanto se tiene que:

$$\int_{\tau} (F_i + T_{ij,j}) d\tau = 0, \quad (3.1.5)$$

que debe cumplirse para toda la región τ . De este modo para cada punto interior a la región se cumple que :

$$F_i + T_{ij,j} = 0. \quad (3.1.6)$$

3.2. Relación de esfuerzo - deformación

El cambio del desplazamiento se conoce como dilatación y está definida como:

$$\vartheta = e_{ii} = u_{i,i}. \quad (3.2.7)$$

La dilatación representa la expansión de una unidad de volumen debido a la deformación producida en el medio. Se asume que a una temperatura fija existe una relación analítica entre las componentes del tensor de esfuerzo y el tensor de deformación. A tal relación se le llama *Ley de Hook generalizada*. Cuando se hace la expansión de esta relación y se mantienen sólo los términos lineales se tiene entonces:

$$T_{ij} = C_{ijkl} e_{kl}. \quad (3.2.8)$$

Un medio se considera como *elásticamente homogéneo* si los coeficientes C_{ijkl} son independientes de la posición en el medio. Sin perder generalidad se puede establecer que C_{ijkl} son simétricos respecto a los dos primeros índices así como respecto a los

segundos dos índices. Lo anterior conduce a tener al menos 36 constantes independientes de 81. En este punto es conveniente usar una notación con menos índices. Se propone usar índices que corran de 1 a 6 tal que a cada una de las 36 constantes se le asignen 2 índices. De esta manera el número de índices del esfuerzo y deformación disminuye de dos a uno. La nueva notación se define de la manera siguiente:

$$T_{11} = T_1 \quad T_{22} = T_2 \quad T_{33} = T_3 \quad T_{23} = T_4 \quad T_{31} = T_5 \quad T_{12} = T_6$$

$$e_{11} = e_1 \quad e_{22} = e_2 \quad e_{33} = e_3 \quad 2e_{23} = e_4 \quad 2e_{31} = e_5 \quad 2e_{12} = e_6$$

Con esta notación la expresión 3.2.8 se escribe ahora como:

$$T_i = C_{ij}e_j, \quad (i = 1, \dots, 6). \quad (3.2.9)$$

Las constantes C_{ij} son llamadas *constantes elásticas* o *módulo* del material y son simétricas tal que $C_{ij} = C_{ji}$, esto reduce el número de constantes elásticas a 21.

Una vez establecido lo anterior hay unos cuantos casos de especial interés. La simetría respecto a un plano reduce el número de constantes elásticas a 13. Cuando se tiene simetría respecto tres planos mutuamente perpendiculares el número de constantes elásticas se reduce a 9. Cuando las propiedades elásticas de un cuerpo son idénticas en todas las direcciones se dice que el cuerpo es isotrópico. En este último caso el número de constantes elásticas esenciales se reduce a 2. Esto se tiene como consecuencia de la invariancia de C_{ij} ante rotaciones en torno a los ejes coordenados. Como es de notarse, el caso que se aborda en esta tesis es el caso de una partícula isotrópica y las dos constantes independientes que se usarán son conocidas como *constantes de Lamé*. Las constantes de Lamé λ y μ están relacionadas con el módulo elástico como $C_{11} = \lambda + 2\mu$, $C_{12} = \lambda$ y $C_{44} = \mu$. La ley generalizada de Hooke para un cuerpo homogéneo isotrópico puede ser entonces escrita como:

$$T_{ij} = \lambda\delta_{ij}\vartheta + 2\mu e_{ij}. \quad (3.2.10)$$

La constante μ es llamada *módulo de rigidez* mientras que la constante λ no tiene una interpretación física directa pero sirve para simplificar cálculos. Cabe mencionar que es posible relacionar las constantes de Lamé con los parámetros conocidos como *módulo de Young* E y *coeficiente de Poisson* σ :

$$\lambda = \frac{E\sigma}{(1+\sigma)(1-2\sigma)} \quad \text{y} \quad \mu = \frac{E}{2(1+\sigma)},$$

o bien en su forma inversa:

$$\sigma = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \quad \text{y} \quad E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu}.$$

El coeficiente de Poisson se puede entender como la razón entre el alargamiento longitudinal producido y el acortamiento de una longitud situada en un plano perpendicular a la dirección de la fuerza aplicada. Por su parte, para un material elástico lineal, el módulo de Young es una constante que se define como el cociente entre esfuerzo y la deformación que aparecen en un cuerpo estirado o comprimido.

3.3. Ecuaciones de movimiento: Ecuación de Navier

Para obtener las ecuaciones de movimiento se considera la fuerza resultante que es calculada en 3.1.6 y se iguala con la fuerza inercial $\rho\ddot{u}_i = \rho\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2}$, donde ρ es la densidad de masa del material. De este modo se tiene:

$$T_{ij,j} + F_i = \rho\ddot{u}_i. \quad (3.3.11)$$

Sustituyendo ahora $e_{ij} = \frac{1}{2}(u_{i,j} + u_{j,i})$ en $T_{ij} = \lambda\delta_{ij}\vartheta + 2\mu e_{ij}$ se tiene que:

$$T_{ij} = \lambda\delta_{ij}u_{k,k} + \mu(u_{i,j} + u_{j,i}), \quad (3.3.12)$$

lo cual sustituido en 3.3.11 da como resultado la siguiente expresión:

$$\mu u_{i,jj} + (\lambda + 2\mu)u_{j,ji} + F_i = \rho\ddot{u}_i. \quad (3.3.13)$$

O reescrita en forma vectorial se tiene:

$$\mu\nabla^2\vec{u} + (\lambda + 2\mu)\nabla(\nabla\cdot\vec{u}) + \vec{F} = \rho\frac{\partial^2\vec{u}}{\partial t^2}. \quad (3.3.14)$$

La ecuación anterior representa las variaciones temporales y espaciales del desplazamiento elástico \vec{u} que experimenta un material homogéneo e isotrópico y es conocida como *ecuación de Navier*.

3.3.1. Planteamiento de la ecuación de Navier para encontrar los modos normales de vibración de una esfera elástica

Partiendo de la ecuación de Navier 3.3.14 para una esfera elástica inmersa en un medio elástico isotrópico en donde no se consideran fuerzas externas se tiene entonces:

$$\mu \nabla^2 \vec{u} + (\lambda + 2\mu) \nabla (\nabla \cdot \vec{u}) = \rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2}. \quad (3.3.15)$$

Usando la identidad vectorial $\nabla^2 u = \nabla(\nabla \cdot \vec{u}) - \nabla \times \nabla \times \vec{u}$ en 3.3.15 y distribuyendo términos da lugar a:

$$\mu \nabla(\nabla \cdot \vec{u}) - \mu \nabla \times \nabla \times \vec{u} + \lambda \nabla(\nabla \cdot \vec{u}) + \mu \nabla(\nabla \cdot \vec{u}) = \rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2}. \quad (3.3.16)$$

Considerando que en esta tesis sólo se consideran vibraciones radiales entonces únicamente será de interés la componente radial u_r del vector de desplazamiento \vec{u} . Lo anterior tiene como consecuencia que el término $\nabla \times \nabla \times \vec{u}$ se anule, resultando en:

$$(\lambda + 2\mu) \nabla(\nabla \cdot \vec{u}) = \rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2}. \quad (3.3.17)$$

Además, dado que el rotacional de \vec{u} se considera nulo, entonces el desplazamiento se puede escribir en términos del gradiente de un potencial denominado de desplazamiento, es decir, $\vec{u} = \nabla \phi$. Lo anterior permite reescribir la ecuación como:

$$(\lambda + 2\mu) \nabla(\nabla \cdot \nabla \phi) = \rho \frac{\partial^2 \nabla \phi}{\partial t^2}, \quad (3.3.18)$$

o bien

$$\nabla \left[(\lambda + 2\mu) \nabla^2 \phi - \rho \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} \right] = 0, \quad (3.3.19)$$

de donde se obtiene una expresión tipo ecuación de onda:

$$\nabla^2 \phi = \frac{1}{C_L^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2}, \quad (3.3.20)$$

donde las constantes de Lamé se relacionan con las densidades y velocidades del sonido del material como $\lambda = \rho(C_L^2 - 2C_T^2)$ y $\mu = \rho C_T^2$.

Considerar únicamente la parte radial de la ecuación 3.3.20 en coordenadas esféricas da como resultado:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} - \frac{1}{C_L^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = 0. \quad (3.3.21)$$

3.3.2. Solución de la ecuación de Navier con condiciones de frontera

Considerar la simetría del problema y sólo vibraciones radiales en la esfera implica simplificaciones en la ecuación de Navier, al grado de transformarla en una ecuación tipo onda para un potencial de desplazamiento radial ϕ . Dado que el desplazamiento u_r y por tanto el potencial de desplazamiento, se consideran funciones dependientes del tiempo y el radio r se propone que la solución sea del tipo $\phi = R(r)T(t)$ con R y T funciones de r y t respectivamente.

De esta manera $\phi = R(r)T(t)$ en 3.3.21 genera:

$$T \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + T \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} - \frac{R}{C_L^2} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = 0. \quad (3.3.22)$$

dividiendo entre RT se tiene:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{Rr} \frac{\partial R}{\partial r} - \frac{1}{T} \frac{1}{C_L^2} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = 0. \quad (3.3.23)$$

En 3.3.23 se aprecia la separación de variables que da lugar a dos ecuaciones diferenciales, donde se llama a las constantes de separación como ω_{vib} para la parte temporal y k para la parte radial:

$$\frac{1}{C_L^2} \frac{1}{T} \frac{d^2 T}{dt^2} = -\frac{\omega_{vib}^2}{C_L^2} \quad (3.3.24)$$

y

$$\frac{1}{R} \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{rR} \frac{dR}{dr} = -k^2, \quad (3.3.25)$$

o en su forma más conocida:

$$r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + 2r \frac{dR}{dr} + k^2 r^2 R = 0. \quad (3.3.26)$$

La expresión 3.3.24 corresponde a una ecuación de movimiento armónico simple con solución del tipo:

$$T(t) = e^{-i\omega_{vib}t}. \quad (3.3.27)$$

Mientras que la expresión 3.3.26 corresponde a la ecuación de Bessel de orden $n = 0$ y cuya solución contempla la función de Bessel esférica de primera clase y orden $n=0$:

$$R(r) = j_0(kr) = \frac{\text{sen}(kr)}{kr}. \quad (3.3.28)$$

En este modo se puede tener una solución ϕ como:

$$\phi(r, t) = R(r)T(t) = e^{-i\omega_{vib}t} j_0(s) = e^{-i\omega_{vib}t} \frac{\text{sen}(s)}{s}, \quad s = kr. \quad (3.3.29)$$

En este punto es importante denotar a la solución anterior ϕ como ϕ_I que estará asociada con la esfera elástica que modela una nanopartícula. Así entonces se tiene:

$$\phi_I = e^{-i\omega_{vib}t} j_0(s) = e^{-i\omega_{vib}t} \frac{\text{sen}(s)}{s}. \quad (3.3.30)$$

La solución asociada con el exterior de la partícula se denota entonces como ϕ_E . El potencial de desplazamiento en la región externa ϕ_E se propone como una función esférica de Hankel.¹

$$\phi_E = e^{-i\omega_{vib}t} h_0(s) = e^{-i\omega_{vib}t} \left(\frac{\text{sen}(s)}{s} - i \frac{\text{cos}(s)}{s} \right). \quad (3.3.31)$$

La elección de estas funciones está determinada por el hecho de que el desplazamiento debe ser finito dentro de la esfera y fuera de la esfera, y el potencial debe ser cero cuando $r \rightarrow \infty$.

¹La función de Hankel de primera clase y parámetro s se puede definir en términos de las funciones esféricas de Bessel de primera y segunda clase como $h_0(s) = j_0(s) + in_0(s)$, donde $j_0(s) = \frac{\text{sen}(s)}{s}$ y $n_0(s) = -\frac{\text{cos}(s)}{s}$ son de primera clase y orden $n = 0$.

Como se apreció anteriormente, el trabajar con potenciales de desplazamiento simplifica los cálculos al obtenerse ecuaciones diferenciales con soluciones conocidas. Para conocer los desplazamientos interno y externo, se aplica el gradiente y se toma la parte radial de los potenciales ϕ_I y ϕ_E :

$$u_I = \frac{1}{k_I} \nabla \phi_I = e^{-i\omega_{vib}t} \left(\frac{\cos(s)}{s} - \frac{\text{sen}(s)}{s^2} \right) \quad (3.3.32)$$

y

$$u_E = \frac{1}{k_E} \nabla \phi_E = e^{-i\omega_{vib}t} \left(\frac{\cos(s')}{s'} - \frac{\text{sen}(s')}{s'^2} + i \frac{\cos(s')}{s'^2} - i \frac{\cos(s')}{s'} \right). \quad (3.3.33)$$

Una vez escritas las soluciones a usar, se procede a determinar el parámetro s a través de las condiciones de frontera. Por ahora para la parte interna se usa s y para externa de la solución se usa s' , que en principio representan a $k_I r_0$ y $k_E r_0$ en la frontera. Conocer el parámetro s permitirá conocer los modos normales de vibración fundamentales pues :

$$\omega_{vib} = C_L k = \frac{C_L}{r_0} s, \quad (3.3.34)$$

donde C_L es la velocidad longitudinal del sonido en el material en cuestión, k es el número de onda de la vibración y r_0 es el radio de la nanopartícula a estudiar. Conocer ω_{vib} además de proporcionar el modo de vibración fundamental $n = 0$ permite conocer de manera completa el desplazamiento u .

Las condiciones de frontera para el problema de una esfera elástica, que vibra radialmente inmersa en un medio también elástico [10], exigen que haya continuidad en el desplazamiento y en el esfuerzo en la dirección radial en $r = r_0$, es decir:

$$u_I = u_E, \quad (3.3.35)$$

$$T_{rr}^I = T_{rr}^E. \quad (3.3.36)$$

Cabe mencionar brevemente que el tensor de esfuerzo T_{ij} regularmente se representa en su forma matricial. En el caso de una geometría esférica se tiene para T_{ij} :

$$\begin{pmatrix} T_{rr} & T_{r\theta} & T_{r\phi} \\ T_{\theta r} & T_{\theta\theta} & T_{\theta\phi} \\ T_{\phi r} & T_{\phi\theta} & T_{\phi\phi} \end{pmatrix}. \quad (3.3.37)$$

En muchos casos las componentes de cizalla (aquellas donde $i \neq j$) se denotan como T_{ij} mientras que los casos $i = j$ se denotan como σ_{ii} dando como resultado la siguiente notación para T_{ij} :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{rr} & T_{r\theta} & T_{r\phi} \\ T_{\theta r} & \sigma_{\theta\theta} & T_{\theta\phi} \\ T_{\phi r} & T_{\phi\theta} & \sigma_{\phi\phi} \end{pmatrix}. \quad (3.3.38)$$

De acuerdo con lo anterior, las condiciones de frontera quedan como $u_I = u_E$ y $\sigma_{rr}^I = \sigma_{rr}^E$. Para encontrar s se opta por usar la condición de frontera $\sigma_{rr}^I = \sigma_{rr}^E$. Tomando en cuenta de la expresión 3.3.12 que $\sigma_{ij} = \lambda\delta_{ij}u_{k,k} + \mu(u_{i,j} + u_{j,i})$ podemos reescribirla en la forma:

$$\lambda\nabla \cdot \vec{u} + 2\mu\nabla\vec{u},$$

de la cual tomando únicamente la parte radial se tiene entonces:

$$\begin{aligned} \sigma_{rr} &= \lambda \frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 u)}{\partial r} + 2\mu \frac{\partial u}{\partial r} \\ &= \frac{\lambda}{r^2} \left(2ru + r^2 \frac{\partial u}{\partial r} \right) + 2\mu \frac{\partial u}{\partial r} \\ \sigma_{rr} &= (\lambda + 2\mu) \frac{\partial u}{\partial r} + 2\lambda \frac{u}{r}. \end{aligned} \quad (3.3.39)$$

De este modo se expresa σ_{rr}^I para la parte interna:

$$\sigma_{rr}^I = (\lambda_I + 2\mu_I) \frac{\partial u_I}{\partial r} + 2\lambda \frac{u_I}{r}, \quad (3.3.40)$$

y σ_{rr}^E para la parte externa:

$$\sigma_{rr}^E = (\lambda_I + 2\mu_E) \frac{\partial u_E}{\partial r} + 2\lambda \frac{u_E}{r}, \quad (3.3.41)$$

donde se sustituyen las soluciones interna 3.3.32 y externa 3.3.33 antes mencionadas, así como la condición de frontera $u_E = u_I$. Las operaciones resultantes de aplicar la

condición de frontera $\sigma_{rr}^I = \sigma_{rr}^E$ se presentan con más detalle en el apéndice A, en donde se tienen que hacer algunos cambios de variables y las relaciones convenientes entre los parámetros de Lamé y cantidades como las velocidades transversales y longitudinales del sonido.

El resultado final de estas operaciones conduce a la ya mencionada expresión 2.1.2:

$$\frac{s}{\tan(s)} = 1 - \frac{s^2}{\eta} \frac{1 + i\frac{s}{\alpha}}{s^2 + 4(\alpha\gamma)^2 \left(\frac{1}{\eta\beta^2} - 1 \right) \left(1 + i\frac{s}{\alpha} \right)}, \quad (3.3.42)$$

en donde se ha cambiado el nombre de la variable X_R que ocupa J. Vincent, et al. [7] por s . La expresión 3.3.42 no tiene solución analítica y resolver para s requiere implementar métodos numéricos, dando como resultado una solución en el plano complejo.

Capítulo 4

Esparcimiento de radiación electromagnética por una partícula esférica

La interacción de radiación electromagnética con materia (Figura 4.1) se estudiará a lo largo del presente capítulo con el fin de obtener una expresión para el esparcimiento de radiación electromagnética por una partícula esférica. Una forma sencilla pero consistente de modelar a la partícula es considerarla como un conjunto de partículas cargadas discretas (protones y electrones). Cuando un campo electromagnético incide en la partícula, las cargas son incitadas a oscilar (el nombre de la cuantización de tal oscilación se conoce como plasmón) creando así un campo electromagnético secundario o mejor conocido como esparcimiento. Es importante señalar que no todo el campo incidente provoca esparcimiento, sino que también parte del campo es absorbido por la partícula. De esta manera el esparcimiento y absorción conlleva a una disminución de la intensidad del campo incidente después de que éste atraviesa la partícula. Convencionalmente se habla de extinción óptica a la suma de la absorción más el esparcimiento. Por ejemplo, al hablar de campo eléctrico se tendrá que $E_{inc} = E_{abs} + E_{esp}$ donde los subíndices *inc*, *abs* y *esp* indican incidencia, absorción y esparcimiento.

Cuando los electrones de un metal son irradiados, estos oscilan coherentemente,

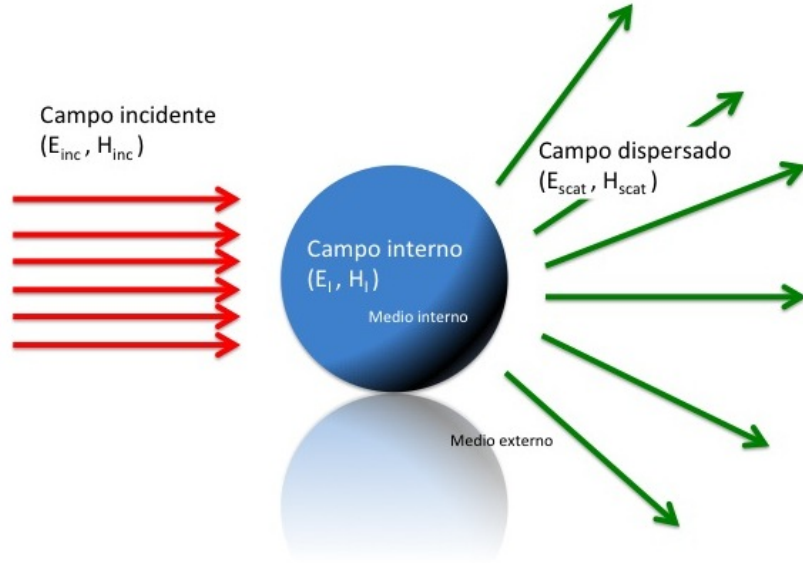


Figura 4.1: El campo incidente origina un campo interno en la partícula así como un campo esparcido.

desplazando la nube electrónica del núcleo y produciendo una fuerza de restauración debido a la fuerza Coulombiana entre cargas positivas y negativas. Esta fuerza actúa en contra de la fuerza ejercida por el campo electromagnético externo resultando en una frecuencia de oscilación característica conocida como resonancia de plasmón o resonancia plasmónica. Cuando los electrones se mueven, estos inducen un campo adicional de *depolarización* (4.0.1), es decir, un campo que actúa en contra del campo de polarización, el cual también modifica la frecuencia de los modos resonantes. Entonces el número, frecuencia e intensidad de las resonancias plasmónicas están determinados por la densidad electrónica, masa efectiva, forma del material, tamaño, función dieléctrica, así como las propiedades físicas del medio circundante al material:

$$\vec{P}(\vec{r}) = \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}(\vec{r}), \quad (4.0.1)$$

donde $\vec{E}(\vec{r})$ es el campo eléctrico en \vec{r} , χ es la susceptibilidad eléctrica y ϵ_0 es la permitividad eléctrica en el vacío. Cuando el retraso no se toma en cuenta, los modos normales responsables de la absorción óptica son modos de superficie con $\nabla \cdot \vec{P} = \nabla \times \vec{P} = 0$ dentro de la partícula, pero $\nabla \cdot \vec{P} \neq 0$ en la superficie. Esto

implica que estos modos están acompañados por carga de polarización superficial $\sigma_P = \nabla \cdot \vec{P}$. La absorción óptica está asociada con la carga de polarización superficial y es conocida como resonancia plasmónica de superficie. Esta última forma de ver el problema da lugar a aproximaciones dipolares y cuadrupolares, de las cuales se puede calcular las secciones eficaces de absorción y esparcimiento, sin embargo en lo sucesivo se presenta la formulación que emplea C. Bohren [9] para abordar este problema y obtener una expresión para la sección eficaz de esparcimiento a través de la teoría de Mie.

4.1. Formulación general del problema

Una vez presentado el escenario de luz interactuando con materia concierne ahora plantear la situación en términos matemáticos. El problema central a resolver consiste en que al iluminar una partícula de forma, tamaño y propiedades ópticas conocidas con un campo u onda arbitrariamente polarizada y monocromática se quiere entonces conocer el campo electromagnético en todos los puntos dentro de la partícula y fuera de ella, es decir, también en los puntos del medio que la contiene. Una forma de simplificar el problema es considerar que la onda incidente es un frente de onda plano y armónico, sin embargo se puede demostrar que cualquier onda al final se puede descomponer en ondas planas usando análisis de Fourier. Por convención y de acuerdo con la nomenclatura usada anteriormente, el medio dentro de la partícula se denota como *medio interno* mientras que el exterior a la partícula ser el *medio externo*. De esta manera los campos eléctrico y magnético son (E_I, H_I) y (E_E, H_E) para la partícula (interior) y el exterior respectivamente.

Es importante mencionar que por superposición E_E y H_E son el resultado de considerar los campos incidentes (E_{inc}, H_{inc}) hacia la partícula más los campos esparcidos (E_{esp}, H_{esp}) desde la partícula. Así:

$$E_E = E_{inc} + E_{esp} \quad , \quad H_E = H_{inc} + H_{esp},$$

siendo explícitamente $E_{inc} = E_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{x} - i\omega t}$ y $H_{inc} = H_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{x} - i\omega t}$ donde \vec{k} es el vector de onda determinado por el *medio externo*.

Asumiendo que los campos el3ctrico y mag3ntico satisfacen el conjunto de ecuaciones de Maxwell y aplicando el rotacional a las dos 3ltimas expresiones se tiene:

$$\begin{aligned}\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) &= i\omega\mu\nabla \times \vec{H} \\ &= \omega^2\epsilon\mu\vec{E} \\ \nabla \times (\nabla \times \vec{H}) &= -i\omega\epsilon\nabla \times \vec{E}, \\ &= \omega^2\epsilon\mu\vec{H}.\end{aligned}$$

Usando la identidad $\nabla \times (\nabla \times \vec{A}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{A}) - \nabla \cdot (\nabla \vec{A})$ se obtienen las ecuaciones de onda para el campo el3ctrico y magn3tico:

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

donde $k^2 = \omega^2\epsilon\mu$ es el vector de onda y ϵ es la permitividad del medio circundante a la part3cula. Una forma de solucionar estas ecuaciones de onda es mediante la construcci3n de una funci3n escalar a manera de potencial y sabiendo tambi3n que los campos el3ctrico y magn3tico est3n relacionados a trav3s de:

$$\begin{aligned}\nabla \times \vec{E} &= i\omega\mu\vec{H} \\ \nabla \times \vec{H} &= -i\omega\epsilon\vec{E}.\end{aligned}$$

De esta manera consideremos el siguiente tratamiento matem3tico. Sea una funci3n escalar ψ y una funci3n vectorial \vec{M} que satisfagan que $\vec{M} = \nabla \times \vec{r}\psi$, cumpli3ndose que $\nabla \cdot \vec{M} = 0$.

Usando las identidades vectoriales :

$$\begin{aligned}\nabla \times (\vec{A} \times \vec{B}) &= \vec{A}(\nabla \cdot \vec{B}) - \vec{B}(\nabla \cdot \vec{A}) + (\vec{B} \cdot \nabla)\vec{A} - (\vec{A} \cdot \nabla)\vec{B} \\ \nabla(\vec{A} \cdot \vec{B}) &= \vec{A} \times (\nabla \times \vec{B}) + \vec{B} \times (\nabla \times \vec{A}) + (\vec{B} \cdot \nabla)\vec{A} + (\vec{A} \cdot \nabla)\vec{B},\end{aligned}$$

y reduciendo t3rminos da lugar a la expresi3n:

$$\nabla^2 \vec{M} + k^2 \vec{M} = \nabla \times [\vec{r}(\nabla^2 \psi + k^2 \psi)].$$

Tomando en cuenta que \vec{M} satisface la ecuaci3n de onda si ψ es una soluci3n de la ecuaci3n de onda escalar $\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0$. Adem3s $\vec{M} = -\vec{r} \times \nabla \psi$ lo que implica que $\vec{M} \perp \vec{r}$.

Construyendo ahora una nueva funci3n a partir de \vec{M} tal que:

$$\vec{N} = \frac{1}{k} \nabla \times \vec{M}, \quad (4.1.2)$$

y exigiendo que se cumpla que $\nabla \cdot \vec{N} = 0$, entonces se cumple la ecuaci3n de onda para \vec{N} :

$$\nabla^2 \vec{N} + k^2 \vec{N} = 0,$$

y tambi3n que $\nabla \times \vec{N} = k\vec{M}$, de esta manera se cumplen las propiedades que debe cumplir un campo electromagn3tico:

- Satisfacer la ecuaci3n de onda.
- Divergencia nula.
- El gradiente de \vec{M} es proporcional a \vec{N} y viceversa.

Cumpliendo estos aspectos el problema de buscar soluciones a las ecuaciones de campo se reduce al problema m3s simple de encontrar soluciones de la ecuaci3n de onda escalar. La funci3n escalar ψ suele ser llamada *funci3n generadora para los arm3nicos vectoriales* \vec{M} y \vec{N} , el vector \vec{r} suele llamarse *vector piloto*.

Dada la simetría esf3rica que se est3 asumiendo para una partícula, se escribe la funci3n ψ de tal manera que se satisfaga la ecuaci3n de onda en coordenadas esf3ricas (r, θ, ϕ) y se reescribe \vec{M} como:

$$\vec{M} = \nabla \times (\vec{r}\psi). \quad (4.1.3)$$

Generalmente cuando se tiene simetría esf3rica los vectores \vec{M} y \vec{N} se toman como las soluciones fundamentales de las ecuaciones de campo. De (4.1.3) se nota que el vector \vec{M} es siempre tangencial a una esfera de radio r .

4.1.1. Soluci3n escalar

Escribiendo ahora la parte espacial de la ecuaci3n de onda en coordenadas esf3ricas se tiene:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \phi} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\sin \phi \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \phi} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} \right) + k^2 \psi = 0. \quad (4.1.4)$$

De la ecuaci3n (4.1.4) se esperan soluciones del tipo $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ que al sustituirse en la ecuaci3n de onda escrita en coordenadas esf3ricas y separando variables da como resultado las siguientes expresiones con las respectivas constantes de separaci3n m y Q :

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m^2\Phi = 0, \quad (4.1.5)$$

$$(1 - \cos^2\theta)\frac{d^2\Theta}{d(\cos\theta)^2} - 2\cos\theta\frac{d\Theta}{d(\cos\theta)} + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{1 - \cos^2\theta} \right] \Theta = 0, \quad (4.1.6)$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + [k^2 r^2 - n(n+1)] R = 0, \quad (4.1.7)$$

cuyas soluciones est3n dadas por:

$$\Phi = e^{\pm im\phi}, \quad (4.1.8)$$

$$\Theta = P_n^m(\eta), \quad (4.1.9)$$

$$R = \sqrt{\frac{2}{\pi}} Z_n(kr), \quad (4.1.10)$$

donde $P_n^m(\eta)$ son polinomios de Legendre con $\eta = \cos\theta$. $Z_n(kr)$ representa a las funciones esf3ricas de Bessel $j_n(kr)$ y las funciones esf3ricas de Hankel $h_n(kr)$ de primer orden.

Bas3ndose en el producto de las soluciones (4.1.5), (4.1.6) y (4.1.7) la soluci3n escalar se puede escribir entonces como:

$$\psi_{nm}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} Z_n(kr) P_n^m e^{\pm im\phi}. \quad (4.1.11)$$

Como la soluci3n (4.1.5) es proporcional a t3rminos pares e impares, es decir $\cos\theta$ y $\sen\theta$ respectivamente, entonces la expresi3n (4.1.11) se expresa como :

$$\psi_{nm,par}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} Z_n(kr) P_n^m \cos(m\phi), \quad (4.1.12)$$

$$\psi_{nm,impar}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} Z_n(kr) P_n^m \sen(m\phi). \quad (4.1.13)$$

Expresar la soluci3n escalar separadamente en parte par e impar, resulta ser de utilidad al escribir la expansi3n de la soluci3n vectorial en la derivaci3n de las componentes del campo el3ctrico y magn3tico.

4.1.2. Solución vectorial

En esta sección se encontrarán de manera explícita los armónicos esféricos vectoriales. Para lograr tal fin se considera que de la expresión (4.1.3) y la expresión (4.1.12-4.1.13) se puede reexpresar el vector \vec{M} como:

$$\vec{M}_{nm,impar}^{par} = \nabla \times \hat{r}(r\psi_{nm,impar}^{par}). \quad (4.1.14)$$

Al calcular el rotacional se obtiene para las partes pares e impares de \vec{M} lo siguiente:

$$\vec{M}(\hat{r}) = 0 \quad (4.1.15)$$

$$\vec{M}_{nm,impar}^{par} = \frac{1}{r \text{sen} \theta} \frac{d(r\psi)}{d\phi} \hat{\theta} - \frac{1}{r} \frac{d(r\psi)}{d\theta} \hat{\phi} \quad (4.1.16)$$

$$= \mp Z_n \frac{P_n^m \text{sen}}{\text{sen} \theta \cos} (m\phi) \hat{\theta} - Z_n \frac{dP_n^m \cos}{d\theta \text{sen}} (m\phi) \hat{\phi}. \quad (4.1.17)$$

Para escribir \vec{N}_{nm} se usa la relación (4.1.2) tal que :

$$\begin{aligned} \vec{N}_{nm,impar}^{par} &= \frac{1}{k} \nabla \times \vec{M}_{nm,impar}^{par} \\ &= \frac{n(n+1)}{kr} \psi_{impar}^{par} \hat{r} + \frac{1}{kr} \frac{d(r\vec{M}_{nm\phi})}{dr} \hat{\theta} + \frac{1}{kr} \frac{d(r\vec{M}_{nm\theta})}{dr} \hat{\phi} \end{aligned} \quad (4.1.18)$$

$$= \frac{n(n+1)}{kr} Z_n P_n^m \frac{\cos}{\text{sen}} (m\phi) \hat{r} + \frac{1}{kr} \frac{d(krZ_n)}{d(kr)} \frac{dP_n^m \cos}{d\theta \text{sen}} (m\phi) \hat{\theta} \quad (4.1.19)$$

$$\mp \frac{1}{kr} \frac{d(krZ_n)}{dr} \frac{P_n^m \text{sen}}{\text{sen} \theta \cos} (m\phi) \hat{\phi}. \quad (4.1.20)$$

Es importante exponer algunas relaciones de recurrencia de los polinomios de Legendre y sus funciones asociadas. Las relaciones de recurrencia para las funciones radiales y sus derivadas están dadas por:

$$\begin{aligned} Z_{n+1}(kr) &= \frac{2n+1}{kr} j_n(kr) - j_{n-1}(kr) \\ \frac{dj_{n+1}}{d(kr)} &= \frac{1}{n+1} \left[\frac{n}{2n+1} j_{n-1}(kr) - (2n+1) j_n(kr) \right]. \end{aligned} \quad (4.1.21)$$

Además algunas relaciones para los polinomios asociados de Legendre y sus derivadas dependientes del tiempo son:

$$\begin{aligned}
P_{n+1}^m &= \frac{1}{n-m+1} [(2n+1)\cos\theta P_n^m - (n+m)P_{n-1}^m] \\
\frac{mP_n^m}{\sin\theta} &= \frac{1}{2\cos\theta} [P_n^{m+1} + (n(n+1) - m(m-1))P_n^{m-1}] \\
\frac{dP_n^m}{d\theta} &= \frac{1}{2} [(n-m + (n+m))P_n^{m-1} - P_n^{m+1}].
\end{aligned} \tag{4.1.22}$$

Los m -términos negativos en los polinomios asociados de Legendre puede ser expresados como términos positivos a través de $P_n^{-m} = (-1)^m \frac{(n-m)!}{(n+m)!} P_n^m$. Los textos concernientes a la teoría de Mie generalmente definen dos términos con dependencia angular:

$$\begin{aligned}
\Pi_{nm} &= m \frac{P_n^m}{\sin\theta}, \\
T_{nm} &= \frac{dP_n^m}{d\theta}.
\end{aligned} \tag{4.1.23}$$

En la sección siguiente se emplean los campos \vec{M} y \vec{N} para la construcción de una expresión que permita calcular secciones eficaces. A tal procedimiento se le conoce como teoría de Mie.

4.2. Teoría de Mie

El modelo más general para el estudio de interacción de campos electromagnéticos ante partículas esféricas fue desarrollado por Gustav Mie en 1908 en su artículo *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen (Consideraciones sobre la óptica de los medios turbios, especialmente soluciones coloidales)*. En este trabajo se encuentran tanto el campo interno como el campo esparcido que tiene una partícula al ser irradiada con un campo incidente. Las expresiones para estos campos toman la forma de una expansión en series infinitas de los armónicos esféricos vectoriales, los cuales permitirán escribir las secciones eficaces y factores de eficiencia para el esparcimiento.

Es importante definir en este punto la siguiente variable, conocida como *parámetro de tamaño*:

$$x = \frac{2\pi r_0 N_m}{\lambda}, \tag{4.2.24}$$

que simplifica la escritura de las próximas expresiones y que además da idea de qué tan grande es una partícula comparada con la longitud de onda de la luz con que es irradiada. En (4.2.24) r_0 es el radio de la partícula, N_m es el índice de refracción del medio que rodea a la partícula y λ es la longitud de onda de la luz o campo incidente en dicho medio.

4.2.1. Campos incidente, esparcido e interno

Los campos incidente, esparcido e interno en este caso serán descritos calculando los coeficientes de expansión. Para lograr tal fin, se asume que una onda arbitraria que se expresa a través de un potencial \vec{A} puede ser representada por una combinación lineal de funciones vectoriales:

$$\vec{A} = \frac{i}{\omega} \sum_{n,m} \left[A_{nm} \vec{M}_{nm} + B_{nm} \vec{N}_{nm} \right], \quad (4.2.25)$$

donde \vec{N}_{nm} y \vec{M}_{nm} están dados por las expresiones (4.1.3) y (4.1.2).

Considerando ahora la parte del campo magnético incidente \vec{H}_{inc} y reformando la expresión $\nabla \times \vec{H}_{inc} = -i\omega\mu\vec{E}$ como :

$$\begin{aligned} \vec{H}_i &= \frac{1}{i\omega\mu} \nabla \times \vec{A} \\ &= -\frac{i}{\omega\mu} \sum \left[A_{nm} (\nabla \times \vec{M}_{nm}) + B_{nm} (\nabla \times \vec{N}_{nm}) \right] \\ &= -\frac{ik}{\omega\mu} \sum \left[A_{nm} \vec{N}_{nm} + B_{nm} \vec{M}_{nm} \right]. \end{aligned} \quad (4.2.26)$$

De manera análoga se escribe el campo eléctrico incidente \vec{E}_{inc} :

$$\vec{E}_{inc} = \frac{k}{i\omega^2\epsilon\mu} \sum \left[A_{nm} \vec{M}_{nm} + B_{nm} \vec{N}_{nm} \right]. \quad (4.2.27)$$

Los términos A_{nm} y B_{nm} son coeficientes de expansión que se atribuyen a un haz incidente de radiación electromagnética y pueden ser calculados como:

$$\begin{aligned}
A_{nm} &= \int \vec{M}_{nm}^* \vec{E}_i d\Omega \\
&= (-i)^{n+1} \frac{2n+1}{n(n+1)} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \Pi_{nm} E_0 \\
B_{nm} &= \int \vec{N}_{nm}^* \vec{E}_i d\Omega \\
&= (-i)^{n+2} N_m \frac{2n+1}{n(n+1)} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} T_{nm} E_0 \\
\Omega &= 4\pi r^2,
\end{aligned} \tag{4.2.28}$$

donde E_0 representa la amplitud de campo eléctrico. Las expresiones anteriores son las más generales y simplificadas cuando se considera un perfil de onda en particular.

De la misma manera se pueden calcular los campos esparcidos e internos dados por :

$$\begin{aligned}
\vec{E}_{esp} &= \frac{k}{\omega^2 \epsilon \mu} \sum \left[A_{nm} a_n \vec{M}_{nm} + B_{nm} b_n \vec{N}_{nm} \right] \\
\vec{H}_{esp} &= -\frac{ik}{\omega \mu} \sum \left[A_{nm} a_n \vec{N}_{nm} + B_{nm} b_n \vec{M}_{nm} \right] \\
\vec{E}_{abs} &= \frac{k}{\omega^2 \epsilon \mu} \sum \left[A_{nm} c_n \vec{M}_{nm} + B_{nm} d_n \vec{N}_{nm} \right] \\
\vec{H}_{abs} &= -\frac{ik}{\omega \mu} \sum \left[A_{nm} c_n \vec{N}_{nm} + B_{nm} d_n \vec{M}_{nm} \right],
\end{aligned} \tag{4.2.29}$$

donde a_n y b_n son los coeficientes de esparcimiento y c_n , d_n son los coeficientes de los campos internos, ϵ es la permitividad del medio circundante. Las expresiones anteriores son obtenidas considerando las condiciones de frontera que serán estudiadas con más detalle en la siguiente sección.

4.2.2. Determinación de los coeficientes de Mie

Los coeficientes de Mie que explícitamente son a_n , b_n , c_n y d_n y que conforman la expansión de los campos internos y esparcidos se pueden determinar a partir de las condiciones de frontera descritas a continuación. Los campos electromagnéticos deben satisfacer las ecuaciones de Maxwell en las regiones donde la permitividad y la permeabilidad son isotrópicas y constantes. Sin embargo cuando se considera el

campo existente entre la partícula y el medio, se encuentra que estas propiedades son abruptamente alteradas. Este cambio ocurre en una región de transición que se considera con un espesor de dimensiones atómicas. En tal frontera se impone como condición que las componentes tangenciales de los campos \vec{E} y \vec{H} sean continuas a través de la frontera que separa los medios:

$$\begin{aligned} \left[\vec{E}_{inc} + \vec{E}_{esp} - \vec{E}_{abs} \right] \times \vec{r} &= 0 \\ \left[\vec{H}_{inc} + \vec{H}_{esp} - \vec{H}_{abs} \right] \times \vec{r} &= 0. \end{aligned} \quad (4.2.30)$$

Por tanto en componentes:

$$\begin{aligned} \vec{E}_{inc,\theta} + \vec{E}_{esp,\theta} &= \vec{E}_{abs,\theta} \\ \vec{H}_{inc,\theta} + \vec{H}_{esp,\theta} &= \vec{H}_{abs,\theta} \end{aligned} \quad (4.2.31)$$

$$\begin{aligned} \vec{E}_{inc,\phi} + \vec{E}_{esp,\phi} &= \vec{E}_{abs,\phi} \\ \vec{H}_{inc,\phi} + \vec{H}_{esp,\phi} &= \vec{H}_{abs,\phi}, \end{aligned} \quad (4.2.32)$$

las cuales aplicando los armónicos esféricos vectoriales a cada ecuación da lugar al siguiente sistema de ecuaciones (evaluadas en $r = r_0$):

$$\begin{aligned} j_n(Nx)c_n + h_n(x)b_n &= j_n(x) \\ [Nxj_n(Nx)]' c_n + [xh_n(x)]' b_n &= [xj_n(x)]' \\ Nj_n(Nx)d_n + h_n(x)a_n &= j_n(x) \\ [Nxj_n(Nx)]' d_n + N[xh_n(x)]' a_n &= N[xj_n(x)]'. \end{aligned}$$

Al resolver el sistema anterior donde se indica derivada respecto al argumento

con una prima, se obtienen de manera explícita los coeficientes de Mie:

$$\begin{aligned}
a_n &= \frac{N^2 j_n(Nx) [x j_n(x)]' - j_n(x) [N x j_n(x)]'}{N^2 j_n(Nx) [x h_n(x)]' - h_n(x) [N x j_n(x)]'}, \\
b_n &= \frac{j_n(Nx) [x j_n(x)]' - j_n(x) [N x j_n(x)]'}{j_n(Nx) [x h_n(x)]' - h_n(x) [N x j_n(x)]'}, \\
c_n &= \frac{j_n(Nx) [x h_n(x)]' - h_n(x) [N x j_n(x)]'}{j_n(Nx) [x h_n(x)]' - h_n(x) [N x j_n(x)]'}, \\
d_n &= \frac{N j_n(x) [x h_n(x)]' - N h_n(x) [x j_n(x)]'}{N^2 j_n(Nx) [x h_n(x)]' - h_n(x) [N x j_n(x)]'}.
\end{aligned} \tag{4.2.33}$$

Es importante notar que estas expresiones divergen cuando el denominador tiende a cero y cuando esto sucede los campos que están expresados como series infinitas de estos coeficientes muestran resonancias.

4.2.3. Sección eficaz de esparcimiento

En el tratamiento electromagnético es de suma importancia el teorema de Poynting pues este establece la conservación de la energía electromagnética. En el caso presente, se emplea la versión compleja del teorema de Poynting, pues con este es posible calcular la energía W_{esp} del campo esparcido y la energía W_{ext} relacionada a la extinción del campo:

$$\begin{aligned}
W_{esp} &= \frac{1}{2} Re \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (E_s \times H_s^*) r^2 \sin\theta d\theta d\phi \\
&= \frac{1}{2} Re \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (E_{s,\theta} \times H_{s,\phi}^* - E_{s,\phi} \times H_{s,\theta}^*) r^2 \sin\theta d\theta d\phi \\
W_{ext} &= \frac{1}{2} Re \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (E_i \times H_s^*) r^2 \sin\theta d\theta d\phi \\
&= \frac{1}{2} Re \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (E_{i,\phi} \times H_{s,\theta}^* - E_{i,\theta} \times H_{s,\phi}^* - E_{s,\theta} \times H_{i,\phi}^* + E_{s,\phi} \times H_{i,\theta}^*) r^2 \sin\theta d\theta d\phi.
\end{aligned} \tag{4.2.34}$$

De esta manera se puede obtener la sección eficaz para el campo esparcido como el cociente siguiente:

$$\sigma_{esp} = \frac{W_{esp}}{I_{inc}}. \tag{4.2.35}$$

En la expresión anterior I_{inc} representa la intensidad del campo incidente hacia la partícula. De manera análoga se puede obtener la expresión para la absorción

mediante el teorema de Poynting y el respectivo cociente de tal manera que $W_{abs} = W_{ext} + W_{esp}$. Sustituyendo las expresiones (4.2.34) en (4.2.35), donde las componentes de los campos se toman de la sección anterior, se tiene entonces:

$$\sigma_{esp} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (a_n |H_{nm}|^2 + b_n |F_{nm}|^2) \quad (4.2.36)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} Re \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (a_n |H_{nm}|^2 + b_n |F_{nm}|^2), \quad (4.2.37)$$

en donde F_{nm} y H_{nm} se conocen como funciones angulares y están relacionadas con las funciones Π_{nm} y T_{nm} :

$$F_{nm} = \frac{2}{n(n+1)} \sum_{m=-1}^n \frac{(n-m)!}{(n+m)!} |\Pi_{nm}|^2,$$

$$H_{nm} = \frac{2}{n(n+1)} \sum_{m=-1}^n \frac{(n-m)!}{(n+m)!} |T_{nm}|^2.$$

Cuando el campo incidente es una onda plana entonces en las expresiones angulares anteriores todos los términos se desvanecen excepto para $m = 1$. De este modo que las secciones eficaces se reducen a:

$$\sigma_{esp} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (4.2.38)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} Re \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2). \quad (4.2.39)$$

Dado que las secciones eficaces se interpretan comúnmente como *áreas* es posible normalizar dichas secciones eficaces con el tamaño de la partícula haciendo el siguiente cociente:

$$Q_{esp} = \frac{\sigma_{esp}}{A}, \quad (4.2.40)$$

$$Q_{ext} = \frac{\sigma_{ext}}{A}, \quad (4.2.41)$$

donde $A = \pi r_0^2$ define la sección eficaz geométrica de una partícula de radio r_0 ; a Q se le conoce como el factor de eficiencia.

Capítulo 5

Transmisión óptica dependiente del tiempo

Una vez expuesto los resultados de los artículos referencia ([7], [8]), así como las bases de teoría elástica y teoría de Mie, se procede a presentar la propuesta de una expresión para la transmisión óptica dependiente del tiempo. En un primer acercamiento, vale la pena mencionar a manera de analogía el caso más sencillo de interacción de ondas electromagnéticas con materia, es decir, la interacción de luz con una placa conductora lo suficientemente grande para no considerar efectos de borde y con espesor d . En este sistema se tiene que la onda electromagnética incidente ante una placa conductora experimenta una reflexión y una transmisión (así como también refracción interna). Las cantidades derivadas de las ecuaciones de Maxwell con las condiciones de frontera adecuadas que permiten cuantificar qué tanta intensidad de la onda incidente es reflejada y transmitida son propiamente la transmitividad T y la reflectividad R tal que $R + T = 1$.

La expresión para el coeficiente de transmisión t siguiendo la convención de Reitz [23] se escribe como sigue:

$$t = \frac{t_{12}t_{23}e^{i\frac{\beta}{2}}}{1 + r_{12}r_{23}e^{i\beta}} = \frac{t_{12}t_{23}}{1 + r_{12}r_{23}e^{i\beta}}. \quad (5.0.1)$$

Teniendo en cuenta que en este caso que la placa conductora (medio 2) está inmersa en un solo medio entonces el medio 1 es equivalente al medio 3, por tanto se

tiene:

$$t = \frac{t_{12}t_{21}e^{i\frac{\beta}{2}}}{1 + r_{12}r_{21}e^{i\beta}} = \frac{t_{12}t_{21}}{1 + r_{12}r_{21}e^{i\beta}}, \quad (5.0.2)$$

donde los subndices 1, 2, 3 se refieren a los medios respectivos; $\beta = k_2\omega/c$, k_2 número de onda en el medio 2.

Asumiendo también que $t_{12} = t_{21}$ y que $t_{12}^2 + r_{12}^2 = 1$ se puede reescribir la ecuación anterior en términos de r_{12} tal que:

$$t = \frac{1 - r_{12}^2}{e^{-i\frac{\beta}{2}} - r_{12}^2 e^{i\frac{\beta}{2}}}. \quad (5.0.3)$$

De esta manera la transmitividad T se calcula como $T = |t|^2$:

$$\begin{aligned} T &= |t|^2 \\ &= tt^* \\ &= \frac{1 - r_{12}^2}{e^{-i\frac{\beta}{2}} - r_{12}^2 e^{i\frac{\beta}{2}}} \cdot \frac{1 - (r_{12}^2)^*}{e^{i\frac{\beta}{2}} - (r_{12}^2)^* e^{-i\frac{\beta}{2}}}. \end{aligned}$$

Identificando $r_{12}^2 = \left| \frac{1-m}{1+m} \right|^2$ donde $m = n + ik$ es el índice de refracción del material constituyente de la placa conductora se puede escribir entonces $A = \left| \frac{n-1+ik}{n+1+ik} \right|^2$. Considerando además que $\beta = 2dk_0(n+ik)$, donde d es el ancho de la placa y k_0 es el vector de onda en el vacío, se tiene finalmente una expresión para la transmitividad T :

$$T = \frac{(1 - A)(1 - A^*)}{\left(e^{-i\frac{\beta}{2}} - Ae^{i\frac{\beta}{2}} \right) \left(e^{i\frac{\beta}{2}} - A^*e^{-i\frac{\beta}{2}} \right)}. \quad (5.0.4)$$

El caso anterior se expuso con la finalidad de establecer una analogía entre el caso de luz incidente en una placa y luz incidente en una partícula, como se aprecia en las Figura 5.1. En el caso de una nanopartícula metálica, se asumirá como esférica por simplicidad y simetría. Además, esta nanopartícula se considera aislada, sin partículas vecinas próximas, evitando así contribuciones ópticas y mecánicas. Lo anterior está en concordancia con [7], donde se reporta que la concentración de nanopartículas es lo suficientemente baja.

Cuando una onda electromagnética incide sobre una esfera metálica, en vez de producirse reflexión y trasmisión de la onda se tiene absorbción y esparcimiento. Al

estudio del caso de interacción de radiación electromagnética se le conoce propiamente como teoría de Mie la cual se ha abordado en detalle en el capítulo 4. La teoría de Mie como tal, no proporciona una expresión para la transmisión óptica sino para la sección eficaz de absorción σ_{abs} y esparcimiento σ_{esp} de radiación electromagnética.

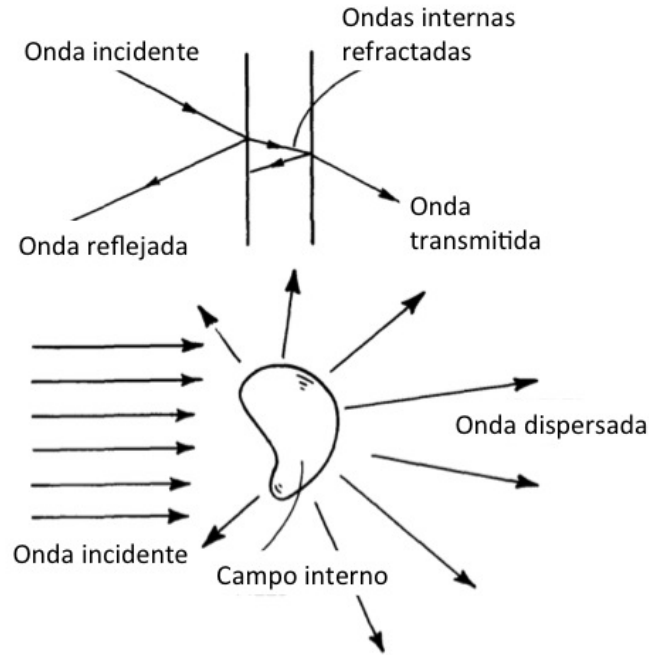


Figura 5.1: Analogía descrita por C. Bohren [9] para el esparcimiento (dispersión en otros textos) de ondas electromagnéticas por una partícula, así como la reflexión y transmisión de ondas electromagnéticas por una placa conductora.

Para obtener una expresión genérica de la transmisión óptica se escribe el cociente de comparar la intensidad de la energía electromagnética saliente de un material con la energía inicial incidente:

$$T = \frac{I(\omega)}{I_{inc}(\omega)}, \quad (5.0.5)$$

y considerando además la relación existente entre las secciones eficaces y las intensidades de energía electromagnética $I(\omega) = \frac{I_{inc}}{A} \sigma_{esp} = \frac{I_{inc}}{\pi r_0^2} \sigma_{esp}$ [20]- [22], se tiene que la transmisión óptica es proporcional a una sección eficaz:

$$T = \frac{I(\omega)}{I_{inc}(\omega)} = \frac{\sigma_{esp}}{\pi r_0^2}. \quad (5.0.6)$$

De esta manera, de forma explícita se tiene que :

$$T = \frac{I(\omega)}{I_{inc}(\omega)} = \frac{1}{\pi r_0^2} \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2). \quad (5.0.7)$$

En la expresiones anteriores es importante notar que la intensidad y la transmisión óptica son dependientes de la frecuencia del campo electromagnético incidente, pero éstas no evolucionan en el tiempo. La transmisión óptica 5.0.7 corresponde al caso de una esfera con radio fijo esparciendo luz.

La evolución temporal se logra considerando un radio oscilante de la forma $r(t) = r_0 + u(t)$ donde $u(t)$ es el desplazamiento radial, r_0 es el radio en reposo y se relaciona con la expansión y contracción de la esfera. Asimismo, $u(t)$ es solución de la ecuación de Navier aplicada a una esfera elástica en un medio isotrópico. En este punto es importante establecer al igual que con la placa conductora, la región en donde se soluciona el problema. Las cantidades relacionadas con el interior de la esfera se denotan con el subíndice I de interior y las relacionadas con el exterior se denotaran con el subíndice E . De esta forma se tiene que el desplazamiento u en la parte interna es u_I y el desplazamiento en la parte externa es u_E .

En el capítulo 3 se presentó la teoría y cálculos para solucionar la ecuación de Navier y determinar así la forma de $r(t)$:

$$r(t) = r_0 - j_1(s) e^{-i\omega_{vib}t} k = r_0 + \left(\frac{\cos(s)}{s} - \frac{\sin(s)}{s^2} \right) e^{-i\omega_{vib}t}, \quad (5.0.8)$$

donde s es una cantidad compleja a determinarse por las condiciones de frontera, k es el vector de onda de la vibración acústica producida, ω_{vib} es la frecuencia de la vibración, C_{LI} es la velocidad longitudinal del sonido en el interior de la esfera (velocidad del sonido para el metal en cuestión) y j_1 es la función de Bessel esférica de primera clase y orden uno. Sustituyendo el radio dependiente del tiempo $r(t)$ en lugar del radio estático r_0 en la expresión 5.0.7 se tiene:

$$T = \frac{1}{\left(r_0 + \left(\frac{\cos(s)}{s} - \frac{\sin(s)}{s^2} \right) e^{-i\omega_{vib}t} \right)^2} \frac{2}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2). \quad (5.0.9)$$

La expresión 5.0.9 es una expresión dependiente del tiempo para la transmisión óptica de la forma:

$$T = T(r_0, t, C_{LI}, C_{TE}, C_{LE}, C_{TE}, \rho_I, \rho_E, N_E, N_I),$$

donde la dependencia en los índices de refracción N_I (interior de la nanopartícula) y N_E (exterior de la nanopartícula) se tiene en los coeficientes $a_n = a_n(N)$ y $b_n = b_n(N)$, donde:

$$N = \frac{N_I}{N_E}, \quad (5.0.10)$$

que como se mencionó en la expresión 2.4.9 son resultado de la teoría de Mie.

En la Figura 5.2 se muestra el diagrama de flujo para entender la forma en que se realizan los cálculos. En un primer paso, se tiene que resolver la expresión 2.1.2 para encontrar el parámetro s , lo que permite calcular la frecuencia de vibración fundamental ω_{vib} de la nanopartícula. En el siguiente paso se calcula el desplazamiento radial, que está en función de la frecuencia de vibración fundamental y de la función $f(s)$, que es la derivada radial de la función de Bessel de primera clase (3.3.32). Posteriormente, se construye el radio dependiente del tiempo, incorporando el desplazamiento radial. Finalmente se evalúa este radio dependiente del tiempo en la expresión 5.0.9 que se propone como transmisión óptica y que está en términos de la sección eficaz de esparcimiento.

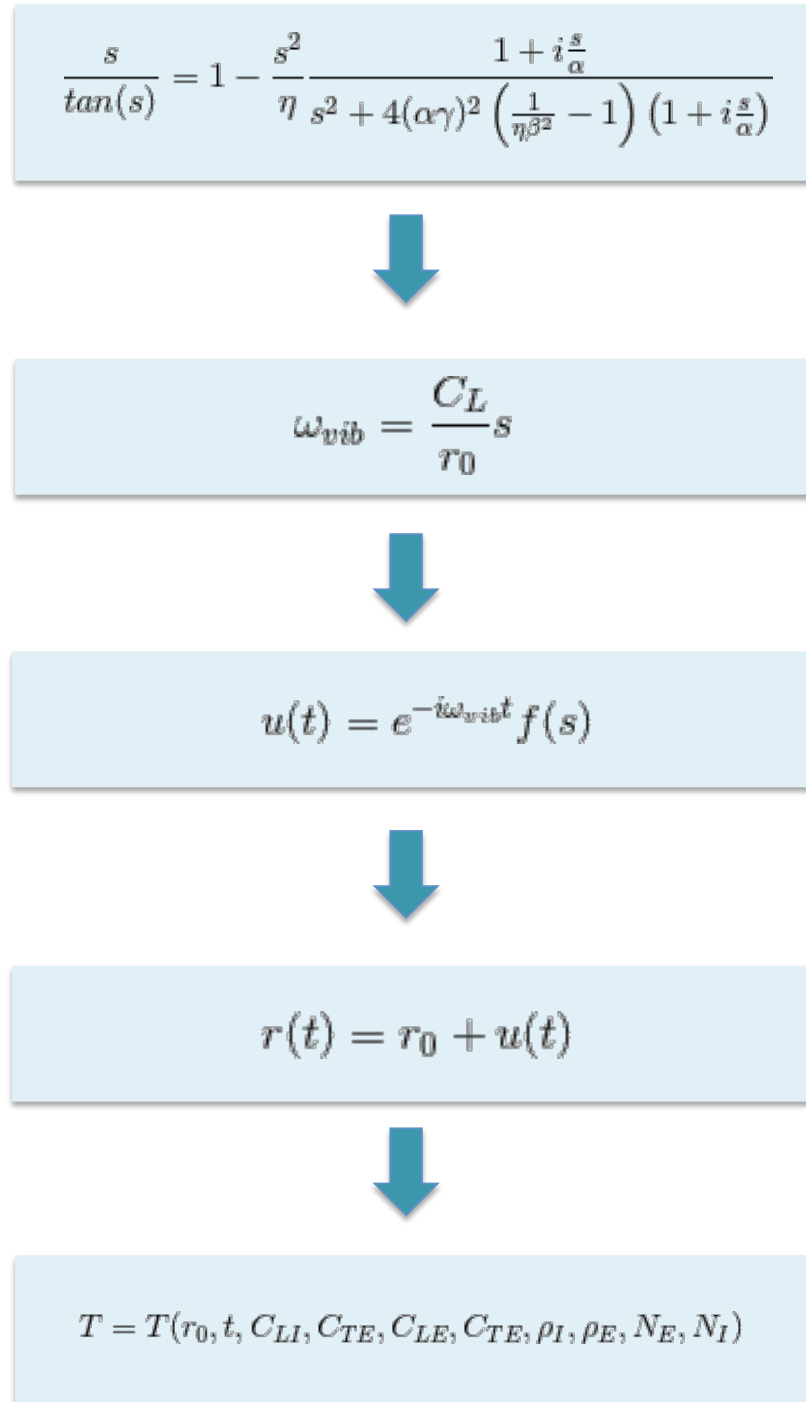


Figura 5.2: Diagrama de flujo del cálculo numérico.

Capítulo 6

Cálculos numéricos y resultados

En el presente capítulo se presentan los cálculos numéricos desarrollados en lenguaje *Python*¹ para la transmisión óptica en función del tiempo, que permitirá conocer las frecuencias y períodos de las vibraciones acústicas de nanopartículas metálicas. Partiendo de la expresión 5.0.9 que se propone en este trabajo y que emplea la sección eficaz de dispersión (4.2.38):

$$T = \frac{1}{\left(r_0 + \left(\frac{\cos(s)}{s} - \frac{\sin(s)}{s^2}\right) e^{-i\omega_{vib}t}\right)^2} \frac{2}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2),$$

es importante recordar que la dependencia en el tiempo se logra reemplazando el radio fijo r_0 de la partícula en la expresión de sección eficaz obtenida con teoría de Mie en el capítulo 4, por un radio que varía periódicamente $r(t) = r_0 + u(t)$. La expresión para el desplazamiento $u(t)$ fue obtenida en el capítulo 3 y en específico es de interés el desplazamiento correspondiente a la parte interna del sistema, es decir, la nanopartícula modelada como esfera elástica. El desplazamiento interno está determinado por u_I (3.3.32):

$$u_I = k_I e^{-i\omega_{vib}t} \left(\frac{\cos(s)}{s} - \frac{\sin(s)}{s^2} \right),$$

donde el parámetro s se determina de la expresión 2.1.2 desarrollada en el apéndice B con las condiciones de frontera indicadas. Solucionar 2.1.2 requiere la implemen-

¹En <https://github.com/sqrf/nanoacoustics-mie> se encuentra el repositorio del código desarrollado incluyendo una descripción del mismo y las instrucciones de cómo usarlo.

tación de métodos numéricos debido a que no hay una solución exacta. El método numérico elegido fue el método de Muller. Este método es utilizado para encontrar raíces de ecuaciones con raíces múltiples y consiste en obtener los coeficientes de la parábola que pasa por tres puntos elegidos. Dichos coeficientes son sustituidos en la fórmula cuadrática para obtener el valor donde la parábola interseca al eje X , es decir, la raíz estimada. Una de las mayores ventajas de este método, es que al trabajar con la formula cuadrática es posible localizar tanto raíces reales, como raíces complejas. En [32] se presenta la referencia del código para el método de Muller usado, en el que por motivos computacionales se optó por reescribir 2.1.2 en la forma

$$\frac{s}{\tan(s)} = 1 - s^2 \frac{1}{\frac{s^2(\eta - is\frac{\eta}{\alpha})}{1 + \frac{s^2}{\alpha^2}} + 4\left(\frac{\alpha\gamma}{\beta}\right)^2 (1 - \eta\beta^2)}. \quad (6.0.1)$$

Una vez generado numéricamente el parámetro s , se encuentra que éste es un número complejo de la forma $s = s_{real} - is_{imag}$ lo que implica que la frecuencia también es un número complejo de la forma $\omega_{real} - i\omega_{imag}$. La parte imaginaria de la frecuencia se asocia con la frecuencia de atenuación y su respectivo recíproco se interpreta como un tiempo efectivo de atenuación para la vibración. Esto último se observa de sustituir $\omega_{real} - i\omega_{imag}$ en la solución u_I :

$$\begin{aligned} u_I &= k_I e^{-i(\omega_{real} - i\omega_{imag})t} \left(\frac{\cos(s)}{s} - \frac{\sen(s)}{s^2} \right) \\ &= k_I e^{-\omega_{imag}t} \cdot e^{-i\omega_{real}t} \left(\frac{\cos(s)}{s} - \frac{\sen(s)}{s^2} \right) \\ &= k_I e^{-\frac{t}{t_{ef}}} \cdot e^{-i\omega_{real}t} \left(\frac{\cos(s)}{s} - \frac{\sen(s)}{s^2} \right). \end{aligned}$$

De lo anterior se aprecia que el término $e^{-i\omega_{real}t}$ corresponde a una onda con frecuencia ω_{real} y el término $e^{-\omega_{imag}t}$ corresponde a su atenuación. Teniendo en cuenta esto, en el resto de esta tesis se tendrá la siguiente nomenclatura para la frecuencia de vibración:

- La frecuencia compleja $\omega_{real} - i\omega_{imag}$ se denotará como Ω_{vib} .

- La parte real de Ω_{vib} se denotará como ω_{vib} y se asociará con la frecuencia de vibración de la nanopartícula.
- La parte imaginaria de Ω_{vib} se denotará como $\bar{\omega}_{vib}$ y se asociará la atenuación de la vibración.

Las frecuencias y tiempos efectivos de atenuación para nanopartículas de diferentes metales y radios inmersas en aire, agua y vidrio se calculan numéricamente y se presentan en las tablas de la sección 6.1. De igual forma se calculan los períodos de vibración T de la nanopartícula en un medio y T_0 de la nanopartícula en medio libre. Estos resultados se presentan en la sección 6.2. En la sección 6.3 se presentan las curvas de transmisión óptica dependientes del tiempo para oro, platino, plata y cobre inmersas en vidrio, agua y aire. Es importante mencionar que las curvas de transmisión óptica para nanopartículas de aluminio inmersas en vidrio, en su mayoría no presentan parte vibratoria y en la mayoría de los radios calculados el código diverge numéricamente. Una posible explicación es que de todos los metales considerados en este trabajo, el aluminio presenta la densidad más baja incluso que el vidrio, lo que repercute en una gran atenuación de vibración. Además, el aluminio presenta el valor más elevado de capacidad calorífica ($0.91kJ/kgK$) respecto a los demás metales, esto implica una expansión volumétrica muy rápida que probablemente no permite la evolución de un movimiento vibratorio. Para el caso aluminio - agua y aluminio - aire se incluyen los valores para la frecuencia de vibración y tiempos de atenuación en las Tablas y Tabla .

En la sección 6.4 se comenta el caso de las nanopartículas de oro, metal que al ser simulado con el modelo simple de Drude, no empata con el resultado experimental para la frecuencia de plasma y por tanto hay un desfase en la posición de la resonancia de plasmones. Una propuesta tomada en cuenta para corregir la función dieléctrica se presenta al considerar contribuciones intrabanda e interbanda.

6.1. Frecuencias y tiempos de atenuación para nanopartículas metálicas vibrando inmersas en un medio.

Tal y como ha sido objeto de estudio en esta tesis, se ha planteado la estructura teórica para calcular las frecuencias de vibración para $n = 0$, es decir, el modo fundamental de vibración. Calcular modos superiores de vibración implica solucionar la ecuación de Bessel para $n > 0$ y entonces construir una expresión para el desplazamiento radial u , y este implantarse en la teoría de Mie. Sin embargo para el desplazamiento radial que se requiere basta con $n = 0$.

En las siguientes tablas se presentan las frecuencias de vibración compleja Ω_{vib} y su $|\Omega_{vib}|$, la frecuencia de vibración ω_{vib} así como la frecuencia asociada a la atenuación $\bar{\omega}_{vib}$ y los tiempos efectivos de atenuación t_{ef} calculados numéricamente para nanopartículas de oro (ver Tabla 6.1), platino (ver Tabla 6.2), plata (ver Tabla 6.3) y cobre (ver Tabla 6.4) inmersas en vidrio. En el caso de partículas inmersas en medios como agua y aire se presentan las frecuencias de atenuación $\bar{\omega}_{vib}$ y tiempos efectivos de atenuación t_{ef} en las tablas 6.5 y 6.6 respectivamente.

En los dos artículos referencia(??, ??) detallados en el capítulo 2 se presentan resultados experimentales para las frecuencias y tiempos de atenuación. A continuación, se muestra una comparación entre los resultados de [8], en donde se mide la transmisión óptica de una nanopartícula de plata de 13 nm de radio inmersa en vidrio y el respectivo cálculo numérico con el modelo propuesto en esta tesis:

Fatti et. al	Cálculo numérico
$\omega_{vib} \approx 0.780$ THz	$\omega_{vib} = 0.859$ THz
$\bar{\omega}_{vib} \approx 0.129$ THz	$\bar{\omega}_{vib} = 0.143$ THz
$t_{ef} \approx 7.70$ ps	$t_{ef} = 6.97$ ps

Es importante aclarar que [8] determina las frecuencias aproximando la trasmisión óptica como se reportó en la expresión 2.2.3:

$$f(t) = C \exp(-t/\tau_{ef}) \cos(\omega_{osct} t). \quad (6.1.2)$$

En el caso de una partícula de platino de radio de 0.75 nm (1.5 nm de diámetro) inmersa en vidrio, como es el caso de [7], se tiene la siguiente comparación experimento - modelo:

Broyer et. al	Cálculo numérico
$\omega_{vib} \approx 14.279$ THz	$\omega_{vib} = 12.328$ THz
$\bar{\omega}_{vib} \approx 1.333$ THz	$\bar{\omega}_{vib} = 1.232$ THz
$t_{ef} \approx 0.750$ ps	$t_{ef} = 0.811$ ps

En este artículo no realizan aproximación alguna para obtener la parte oscilatoria de la transmisión. En su lugar realizan la transformada de Fourier de la parte oscilante de la transmisión (Figura 2.1(c)) y así obtener la frecuencia de vibración y por tanto el período. [7] reporta un período de 440 ± 20 fs mientras que el calculado numéricamente es de $T = \frac{2\pi}{\omega_{vib}} = 509$ fs.

Los resultados anteriores forman parte de un conjunto de valores calculados para varios radios y que se muestran en las Tablas 6.1, 6.2, 6.3 y 6.4. En la Figura 6.1 se grafican las magnitudes de las frecuencias de vibración para nanopartículas metálicas inmersas en medio libre² y medio no libre (aire, agua, vidrio).

²Por medio libre se entiende un medio con densidad nula.

6.1. Frecuencias y tiempos de atenuación para nanopartículas metálicas vibrando inmersas en un medio. 52

Radio (nm)	Ω_{vib} (THz)	$ \Omega_{vib} $ (THz)	ω_{vib} (THz)	$\bar{\omega}_{vib} = Im(\omega_{vib})$ (THz)	$t_{ef} = -\frac{1}{\bar{\omega}_{vib}}$ (ps)
0.6	$16.644 - 1.458i$	16.708	16.644	1.458	0.685
1	$9.986 - 0.874i$	10.025	9.986	0.874	1.142
5	$1.997 - 0.174i$	2.005	1.997	0.174	5.714
10	$0.998 - 0.087i$	1.002	0.998	0.087	11.429
15	$0.665 - 0.058i$	0.668	0.665	0.058	17.144

Tabla 6.1: Frecuencias de vibración complejas Ω_{vib} , módulos de Ω_{vib} , frecuencias de vibración ω_{vib} , frecuencias de atenuación de la vibración $\bar{\omega}_{vib}$ y tiempos efectivos de atenuación t_{ef} para nanopartículas de oro inmersas en vidrio.

Radio (nm)	Ω_{vib} (THz)	$ \Omega_{vib} $ (THz)	ω_{vib} (THz)	$\bar{\omega}_{vib} = Im(\omega_{vib})$ (THz)	$t_{ef} = -\frac{1}{\bar{\omega}_{vib}}$ (ps)
0.6	$15.410 - 1.540i$	15.487	15.410	1.540	0.649
1	$9.246 - 0.924i$	9.292	9.246	0.924	1.081
5	$1.849 - 0.184i$	1.858	1.849	0.184	5.409
10	$0.924 - 0.092i$	0.929	0.924	0.092	10.819
15	$0.615 - 0.061i$	0.618	0.615	0.061	16.253

Tabla 6.2: Frecuencias de vibración complejas Ω_{vib} (THz), módulos de Ω_{vib} , frecuencias de vibración ω_{vib} , frecuencias de atenuación de la vibración $\bar{\omega}_{vib}$ y tiempos efectivos de atenuación t_{ef} para nanopartículas de platino inmersas en vidrio.

Radio (nm)	Ω_{vib} (THz)	$ \Omega_{vib} $ (THz)	ω_{vib} (THz)	$\bar{\omega}_{vib} = Im(\omega_{vib})$ (THz)	$t_{ef} = -\frac{1}{\bar{\omega}_{vib}}$ (ps)
0.6	$18.665 - 3.116i$	18.924	18.665	3.116	0.320
1	$11.199 - 1.870i$	11.354	11.199	1.870	0.534
5	$2.239 - 0.374i$	2.270	2.239	0.374	2.673
10	$1.119 - 0.187i$	1.135	1.119	0.187	5.347
13	$0.859 - 0.143i$	0.871	0.859	0.143	6.970
15	$0.745 - 0.124i$	0.755	0.745	0.124	8.032

Tabla 6.3: Frecuencias de vibración complejas Ω_{vib} , módulos de Ω_{vib} , frecuencias de vibración ω_{vib} , frecuencias de atenuación de la vibración $\bar{\omega}_{vib}$ y tiempos efectivos de atenuación t_{ef} para nanopartículas de plata inmersas en vidrio.

Radio (nm)	Ω_{vib} (THz)	$ \Omega_{vib} $ (THz)	ω_{vib} (THz)	$\bar{\omega}_{vib} = Im(\omega_{vib})$ (THz)	$t_{ef} = -\frac{1}{\bar{\omega}_{vib}}$ (ps)
0.6	$23.199 - 4.440i$	23.620	23.199	4.440	0.225
1	$13.919 - 2.664i$	14.172	13.919	2.664	0.375
5	$2.783 - 0.532i$	2.834	2.783	0.532	1.876
10	$1.391 - 0.266i$	1.417	1.391	0.266	3.753
15	$0.926 - 0.177i$	0.943	0.926	0.177	5.635

Tabla 6.4: Frecuencias de vibración complejas Ω_{vib} , módulos de Ω_{vib} , frecuencias de vibración ω_{vib} , frecuencias de atenuación de la vibración $\bar{\omega}_{vib}$ y tiempos efectivos de atenuación t_{ef} para nanopartículas de cobre inmersas en vidrio.

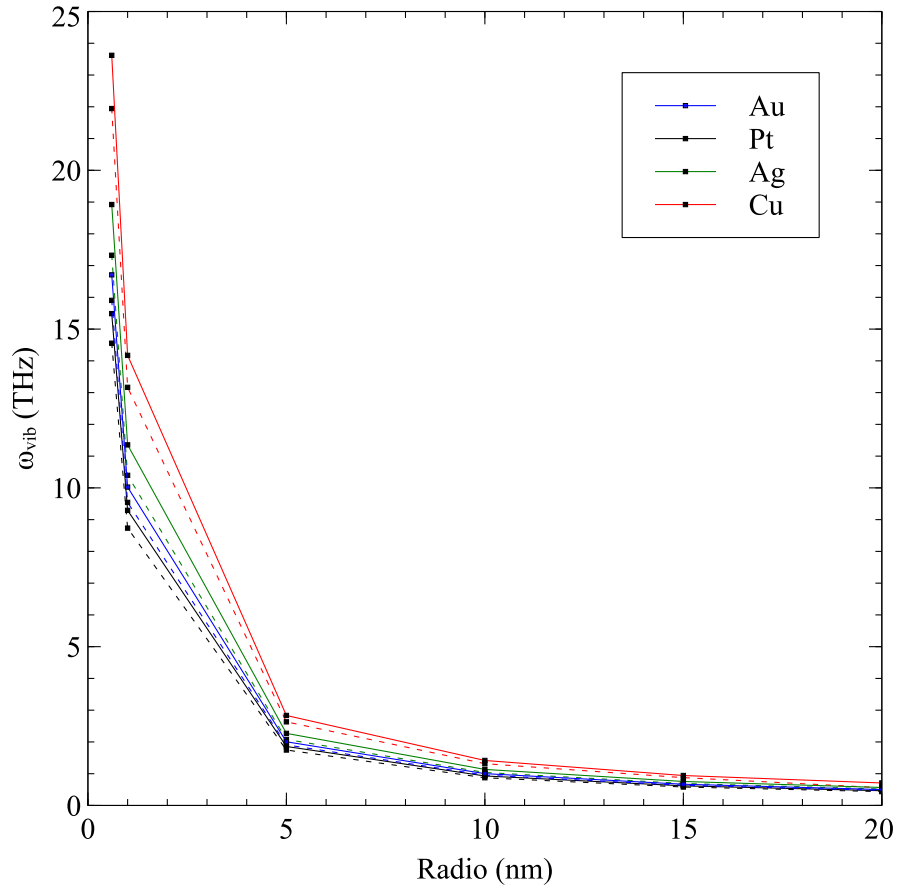


Figura 6.1: Frecuencias de vibración para nanopartículas metálicas con diferentes radios. La línea continua es la frecuencia ω_{vib} para la nanopartícula inmersa en un vidrio, mientras que la línea discontinua es la frecuencia $\omega_{vib,0}$ calculada para el caso de una nanopartícula libre.

Tabla 6.5: Frecuencias de atenuación $\bar{\omega}_{vib}$ y tiempos efectivos de atenuación para nanopartículas metálicas que vibran inmersas en agua.

Metal/Radio	0.6nm		1nm		5nm		10nm		15nm		20nm	
	t_{ef} (ps)	$\bar{\omega}_{vib}$ (THz)	t_{ef} (ps)	$\bar{\omega}_{vib}$ (THz)	t_{ef} (ps)	$\bar{\omega}_{vib}$ (THz)	t_{ef} (ps)	$\bar{\omega}_{vib}$ (THz)	t_{ef} (ps)	$\bar{\omega}_{vib}$ (THz)	t_{ef} (ps)	$\bar{\omega}_{vib}$ (THz)
Au	6.814	0.146	11.356	0.088	56.783	0.017	113.567	0.008	170.351	0.005	227.135	0.004
Pt	6.215	0.160	10.538	0.096	51.794	0.019	103.588	0.009	155.621	0.006	207.176	0.004
Ag	3.330	0.300	5.551	0.180	27.757	0.036	55.514	0.018	83.385	0.011	111.333	0.008
Cu	2.690	0.371	4.484	0.222	22.421	0.044	44.843	0.022	67.336	0.014	89.687	0.011
Al	0.819	1.220	1.365	0.732	6.829	0.146	13.658	0.073	20.487	0.048	27.317	0.036

Tabla 6.6: Frecuencias de atenuación $\bar{\omega}_{vib}$ y tiempos efectivos de atenuación para nanopartículas metálicas que vibran inmersas en aire.

Metal/Radio	0.6nm		1nm		5nm		10nm		15nm		20nm	
	t_{ef} (ns)	$\bar{\omega}_{vib}$ (THz)	t_{ef} (ns)	$\bar{\omega}_{vib}$ (THz)	t_{ef} (ns)	$\bar{\omega}_{vib}$ (THz)	t_{ef} (ns)	$\bar{\omega}_{vib}$ (THz)	t_{ef} (ns)	$\bar{\omega}_{vib}$ (THz)	t_{ef} (ns)	$\bar{\omega}_{vib}$ (THz)
Au	25.250	39.600	42.083	23.700	21.041	4.750	420.836	2.376	631.254	1.584	841.672	1.188
Pt	22.922	43.620	38.203	26.175	191.017	5.235	382.025	2.617	573.933	1.742	764.070	1.308
Ag	12.410	80.573	20.684	48.344	103.424	9.668	206.849	4.834	310.700	3.218	414.835	2.410
Cu	10.084	99.162	16.807	59.497	84.037	11.899	168.074	5.949	252.376	3.962	336.148	2.974
Al	3.103	322.220	5.172	193.340	25.860	38.660	51.720	19.334	77.580	12.889	103.440	9.660

6.2. Períodos de vibración

Una vez expuestos los valores de las frecuencias, también se presentan los valores de los períodos de vibración a partir de la expresión $T_{vib} = \frac{2\pi}{\omega_{vib}}$. Asimismo, se realiza una comparación entre el período para el caso en medio libre ($\rho_E \rightarrow 0$) y el período para el caso de un medio circundante a la partícula ($\rho_E \neq 0$). En las tablas 6.7, 6.8, 6.9 y 6.10 se presentan los períodos para oro, platino, plata y cobre, respectivamente. Al calcular las diferencias porcentuales entre los períodos se encuentra que éstas oscilan alrededor del 5%, lo que coincide también con lo presentado por [7], [8] e incluso en los cálculos numéricos de [30]. Estos autores muestran que la frecuencia de vibración se ve afectada muy poco en el caso de tener o no un medio circundante. En otras palabras, la frecuencia de vibración para una nanopartícula vibrante se ve atenuada en un factor muy pequeño al existir un medio externo.

Tabla 6.7: Valores para el período de vibración en medio libre $T_{vib,0}$ y en medio dieléctrico T_{vib} , así como la diferencia porcentual entre éstos para nanopartículas de oro.

Radio (nm)	$T_{vib,0}$ (ps)	T_{vib} (ps)	%
0.6	0.378	0.395	4.650
1	0.629	0.658	4.653
5	3.146	3.293	4.665
10	6.296	6.586	4.612
15	9.448	9.879	4.560

Tabla 6.8: Valores para el período de vibración en medio libre $T_{vib,0}$ y en medio dieléctrico T_{vib} , así como la diferencia porcentual entre éstos para nanopartículas de platino.

Radio (nm)	$T_{vib,0}$ (ps)	T_{vib} (ps)	%
0.6	0.408	0.432	5.911
1	0.680	0.720	5.911
5	3.398	3.611	6.264
10	6.800	7.197	5.842
15	10.217	10.814	5.852

Tabla 6.9: Valores para el período de vibración en medio libre $T_{vib,0}$ y en medio dieléctrico T_{vib} , así como la diferencia porcentual entre éstos para nanopartículas de plata.

Radio (nm)	$T_{vib,0}$ (ps)	T_{vib} (ps)	%
0.6	0.337	0.363	7.766
1	0.561	0.605	7.786
5	2.806	3.035	8.164
10	5.610	6.100	8.738
13	7.315	7.884	7.779
15	8.434	9.080	7.659

Tabla 6.10: Valores para el período de vibración en medio libre $T_{vib,0}$ y en medio dieléctrico T_{vib} , así como la diferencia porcentual entre éstos para nanopartículas de cobre.

Radio (nm)	$T_{vib,0}$ (ps)	T_{vib} (ps)	%
0.6	0.271	0.286	5.738
1	0.451	0.477	5.767
5	2.258	2.389	5.817
10	4.517	4.796	6.183
15	6.785	7.222	6.437

En la Figura 6.2 se grafican los resultados de las tablas anteriores de manera análoga a lo presentado por [8] y notándose que se tienen los mismos resultados que en la Figura 2.3.

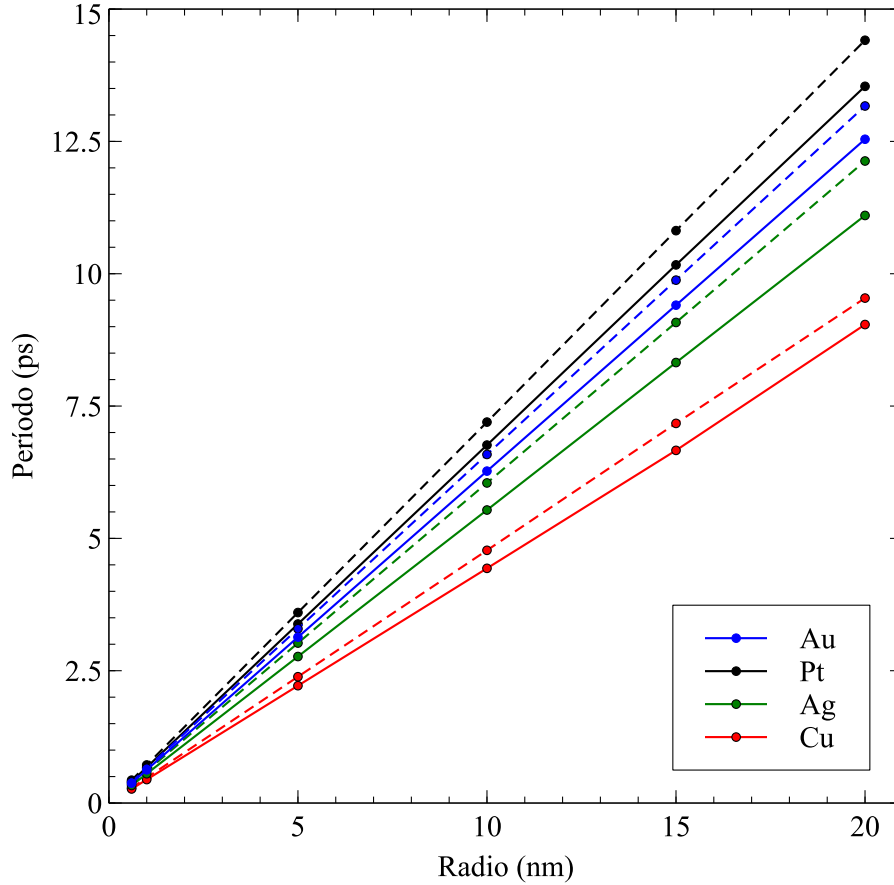


Figura 6.2: Períodos para nanopartículas metálicas inmersas en vidrio con diferentes radios. La línea continua es el período T_{vib} para la nanopartícula inmersa en un vidrio, mientras que la línea discontinua es el período $T_{vib,0}$ calculado para el caso de una nanopartícula libre.

6.3. Transmisión óptica en función del tiempo

En las figuras siguientes se muestra la transmisión óptica en función de la longitud de onda de luz incidente. Este paso es el equivalente a experimentalmente irradiar la partícula metálica con luz láser de una determinada longitud de onda con el fin de causar vibraciones acústicas debido al calentamiento del material.

En la Figura 6.3 se presentan la posición de las resonancias calculadas para nanopartículas metálicas inmersas en vidrio, en la Figura 6.4 las respectivas a nanopartículas en agua y en la Figura 6.5 las respectivas a nanopartículas en aire. En el caso del oro se puede considerar una corrección en la posición de la resonancia que se comenta en la sección 6.4. Es importante mencionar que a medida que se incrementa el radio de la nanopartícula, el valor de la transmisión óptica aumenta, lo que se puede interpretar como el hecho de que al aumentar el tamaño de la nanopartícula, ésta dispersa más luz.

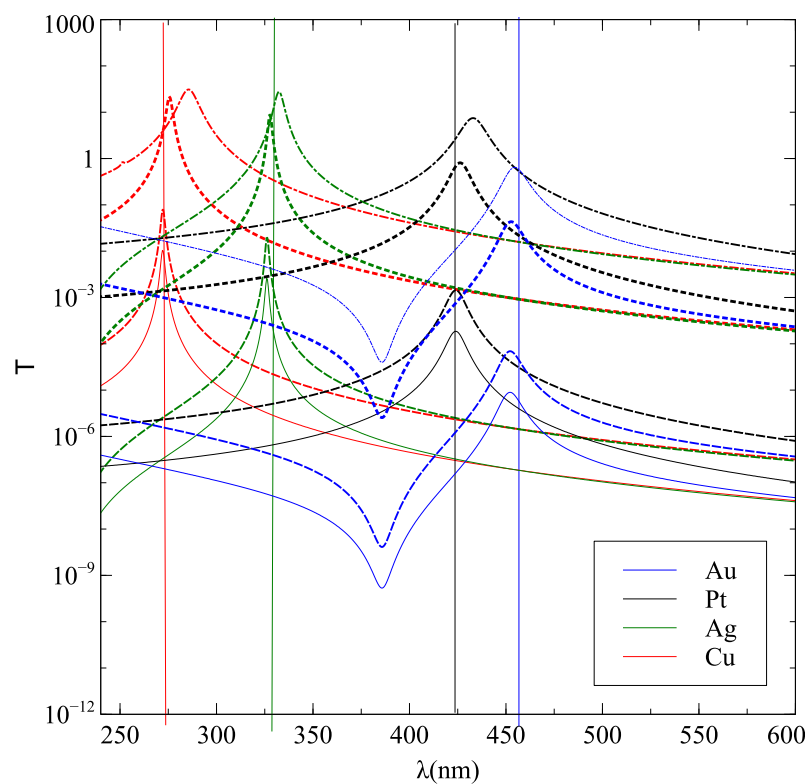


Figura 6.3: Nanopartículas metálicas inmersas en vidrio. La línea continua corresponde a $r_0 = 0.6$ nm, la línea rayada corresponde a un $r_0 = 1$ nm, la línea punteada corresponde a $r_0 = 5$ nm y la línea punto-rayada corresponde a $r_0 = 10$ nm.

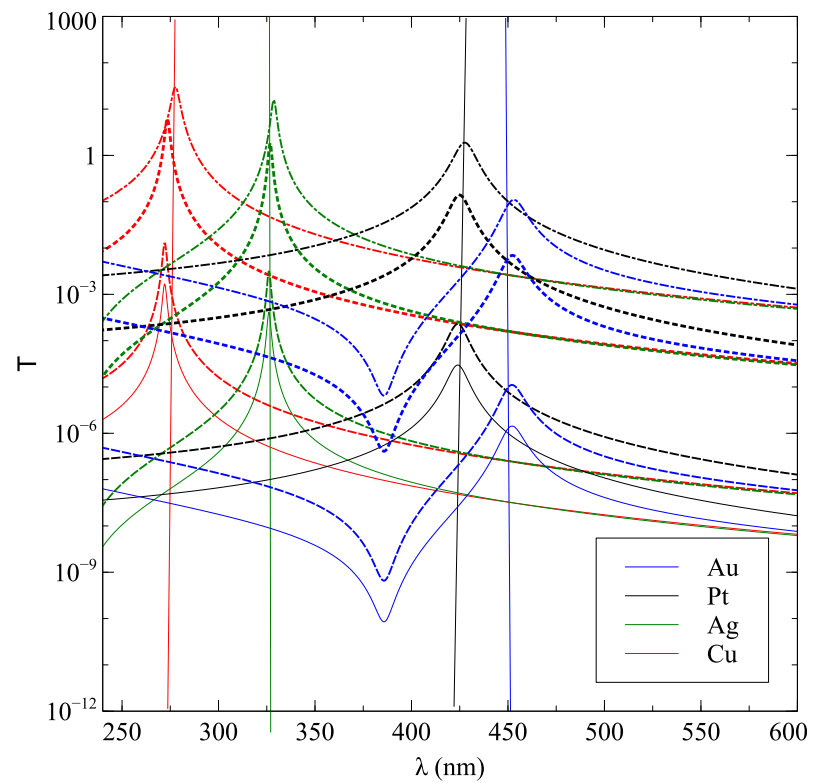


Figura 6.4: Nanopartículas metálicas inmersas en agua. La línea continua corresponde a $r_0 = 0.6$ nm, la línea rayada corresponde a un $r_0 = 1$ nm, la línea punteada corresponde a $r_0 = 5$ nm y la línea punto-raya corresponde a $r_0 = 10$ nm.

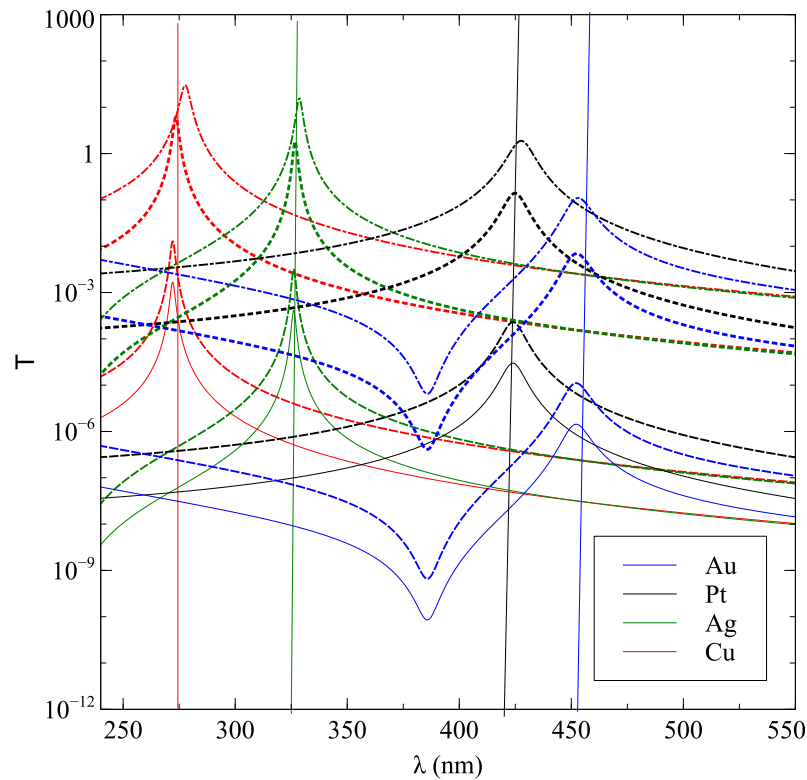


Figura 6.5: Nanopartículas metálicas inmersas en aire. La línea continua corresponde a $r_0 = 0.6$ nm, la línea rayada corresponde a un $r_0 = 1$ nm, la línea punteada corresponde a $r_0 = 5$ nm y la línea punto-rayada corresponde a $r_0 = 10$ nm.

Una vez calculados los valores para la transmisión óptica para un radio fijo (que como se mencionó anteriormente están relacionados con la sección eficaz de esparcimiento) se usan para normalizar los valores de transmisión dependientes del tiempo y tener el cociente $\frac{\Delta T}{T}$. En las siguientes subsecciones 6.3.1, 6.3.2 y 6.3.3 se presentan las curvas para la transmisión óptica dependiente del tiempo para nanopartículas metálicas de radio de 0.6, 1.5 y 10 nm inmersas en aire, vidrio y agua respectivamente.

6.3.1. Transmisión óptica en nanopartículas metálicas inmersas en aire

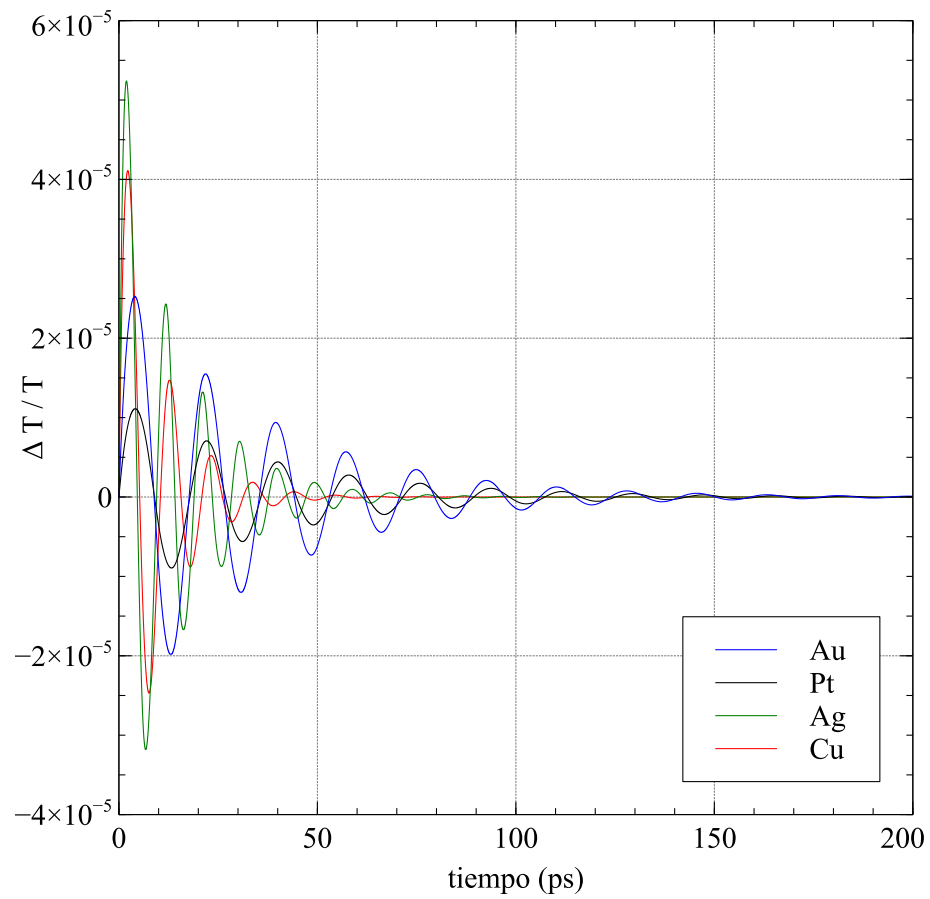


Figura 6.6: Nanopartículas de 0.6 nm de radio inmersas en aire

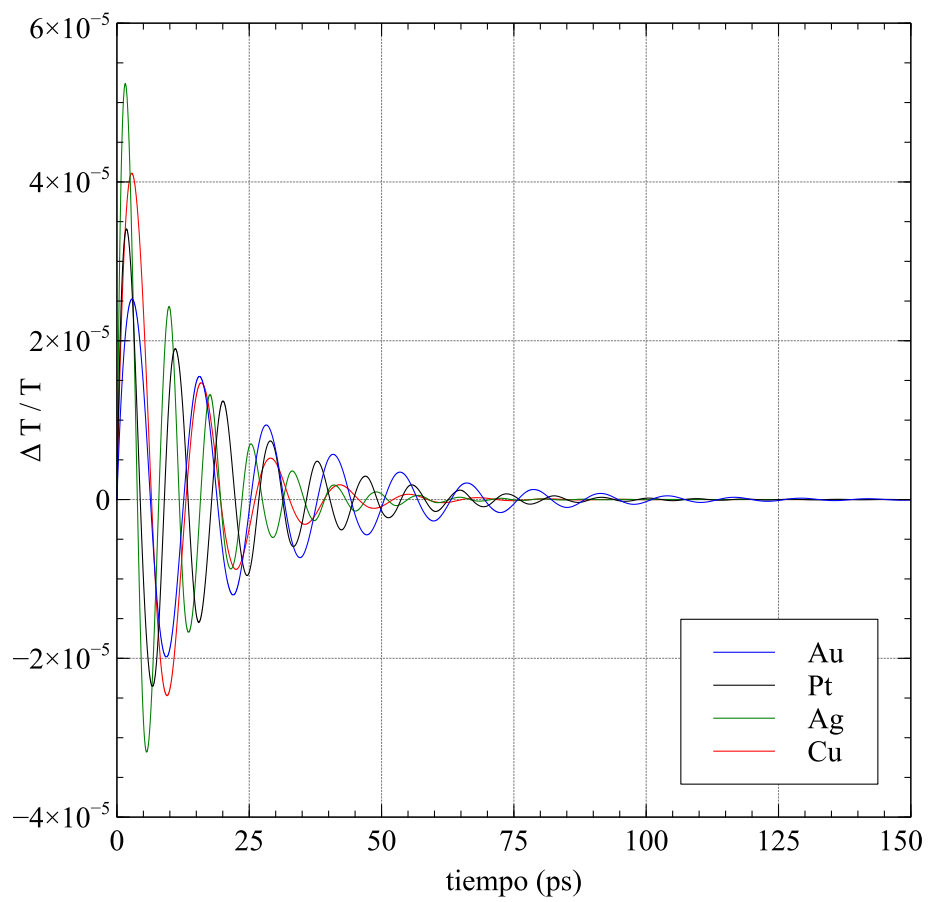


Figura 6.7: Nanopartículas de 1 nm de radio inmersas en aire

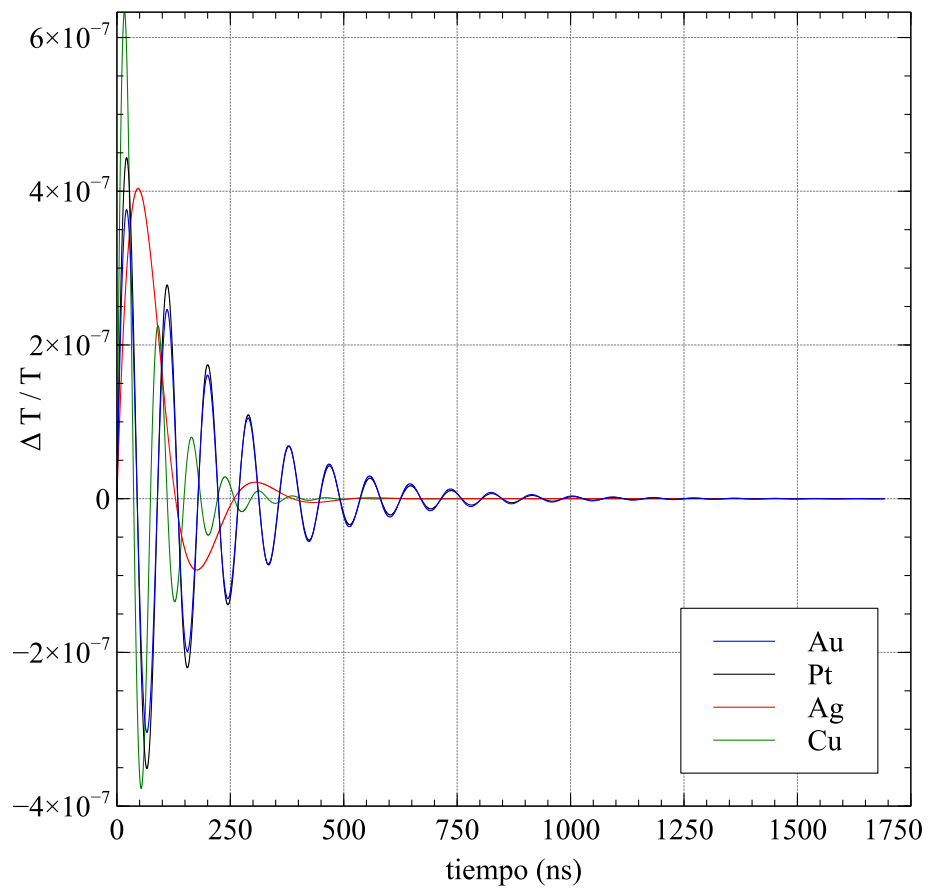


Figura 6.8: Nanopartículas de 5 nm de radio inmersas en aire

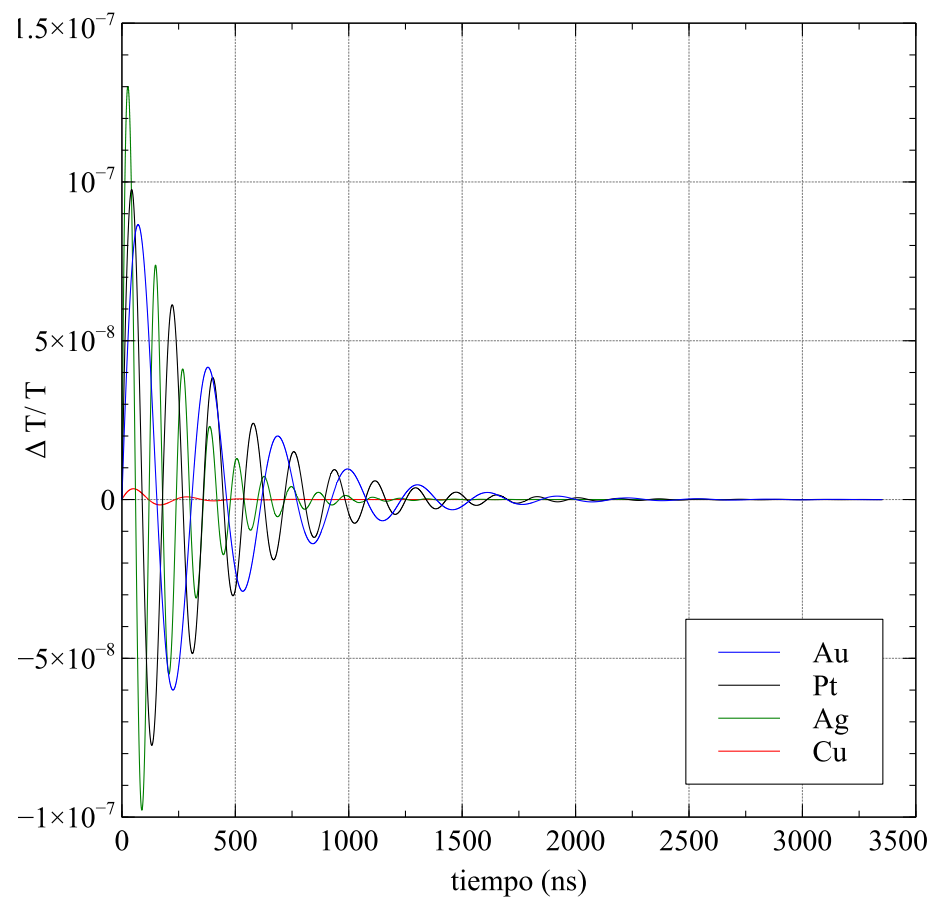


Figura 6.9: Nanopartículas de 10 nm de radio inmersas en aire

6.3.2. Transmisión óptica en nanopartículas inmersas en vidrio

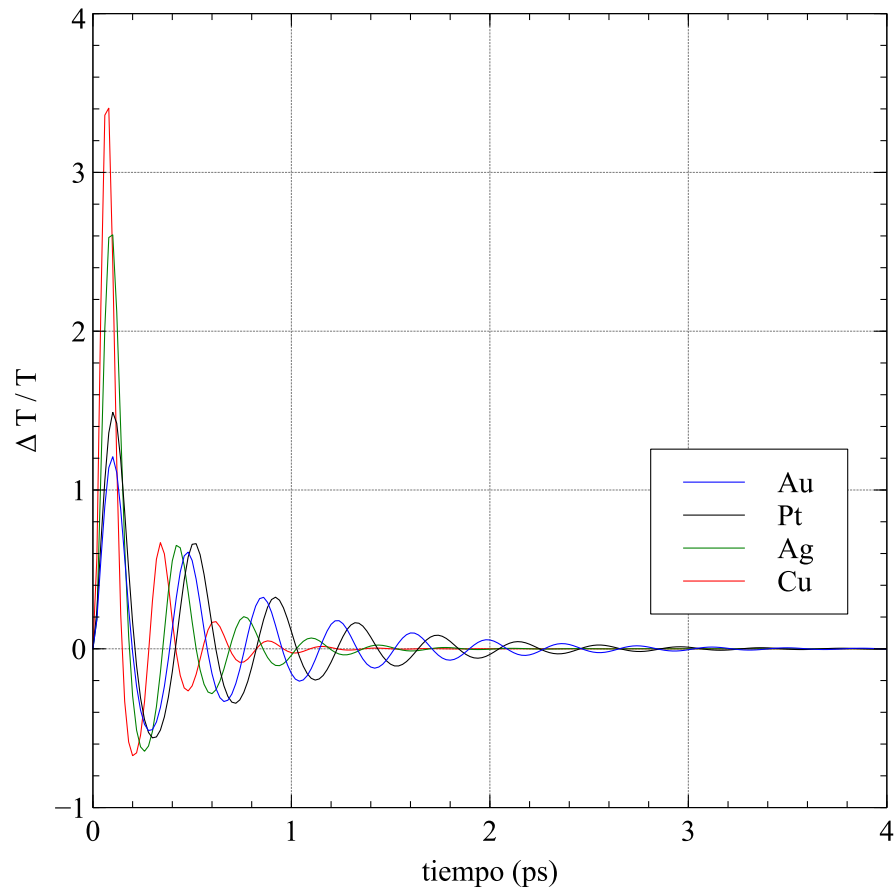


Figura 6.10: Nanopartículas de 0.6 nm de radio inmersas en vidrio

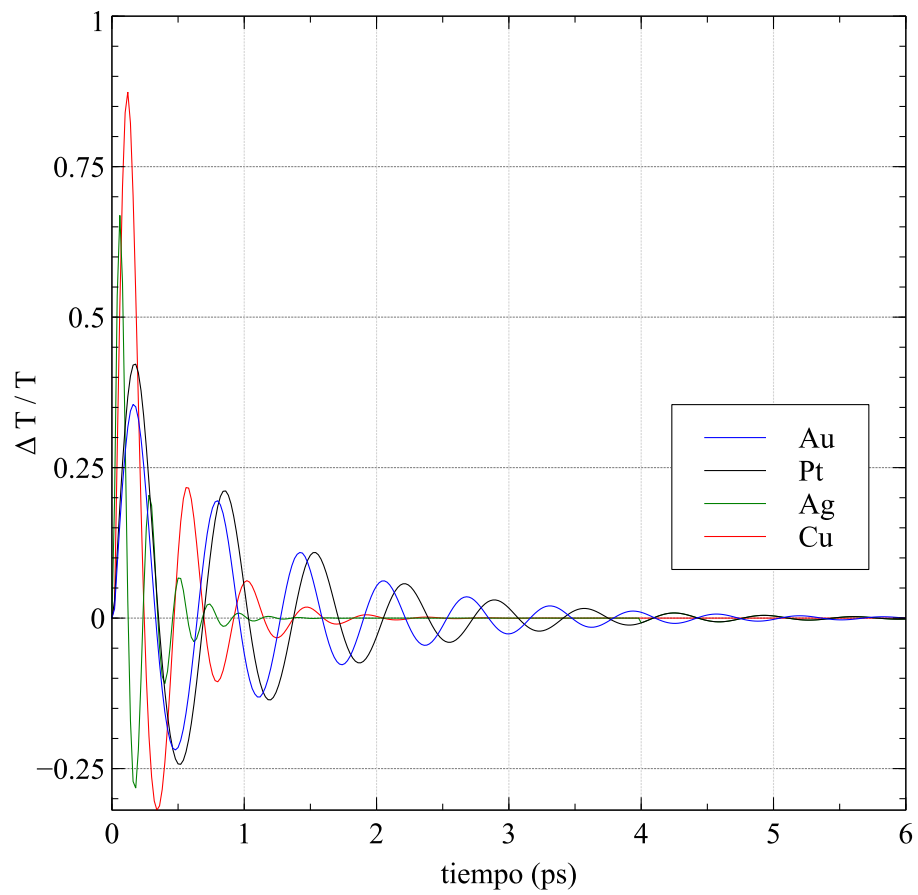


Figura 6.11: Nanopartículas de 1 nm de radio inmersas en vidrio

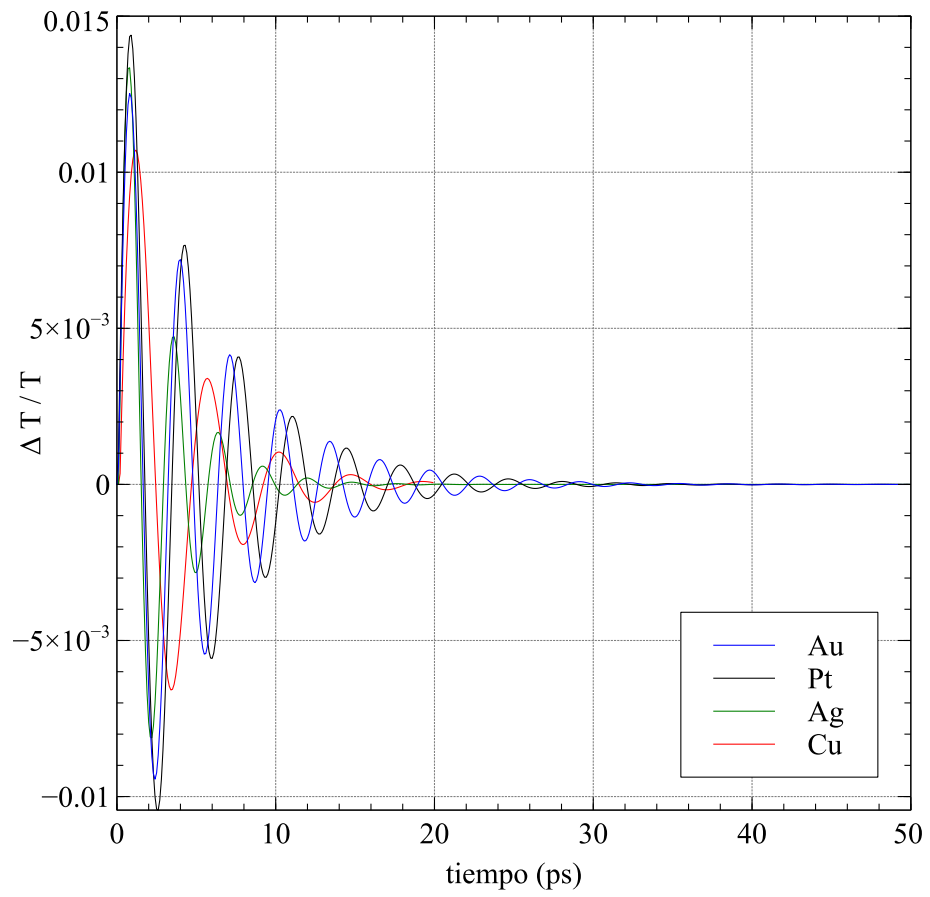


Figura 6.12: Nanopartículas de 5 nm de radio inmersas en vidrio

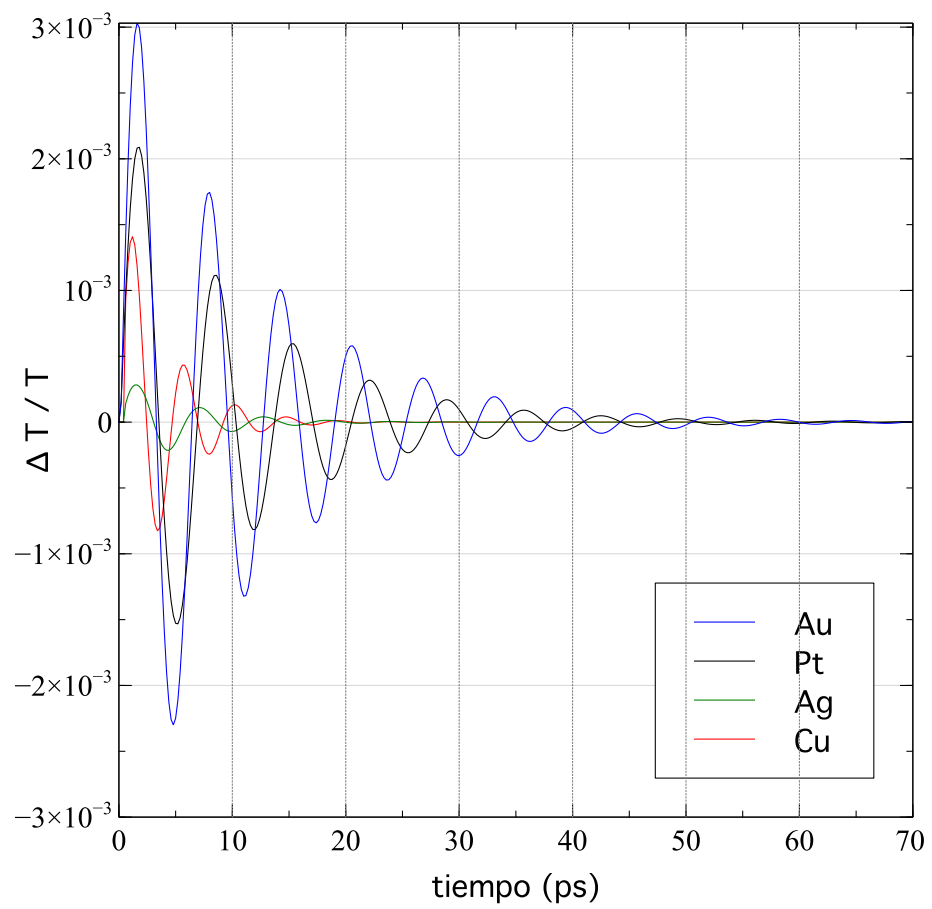


Figura 6.13: Nanopartículas de 10 nm de radio inmersas en vidrio

6.3.3. Transmisión óptica en nanopartículas inmersas en agua

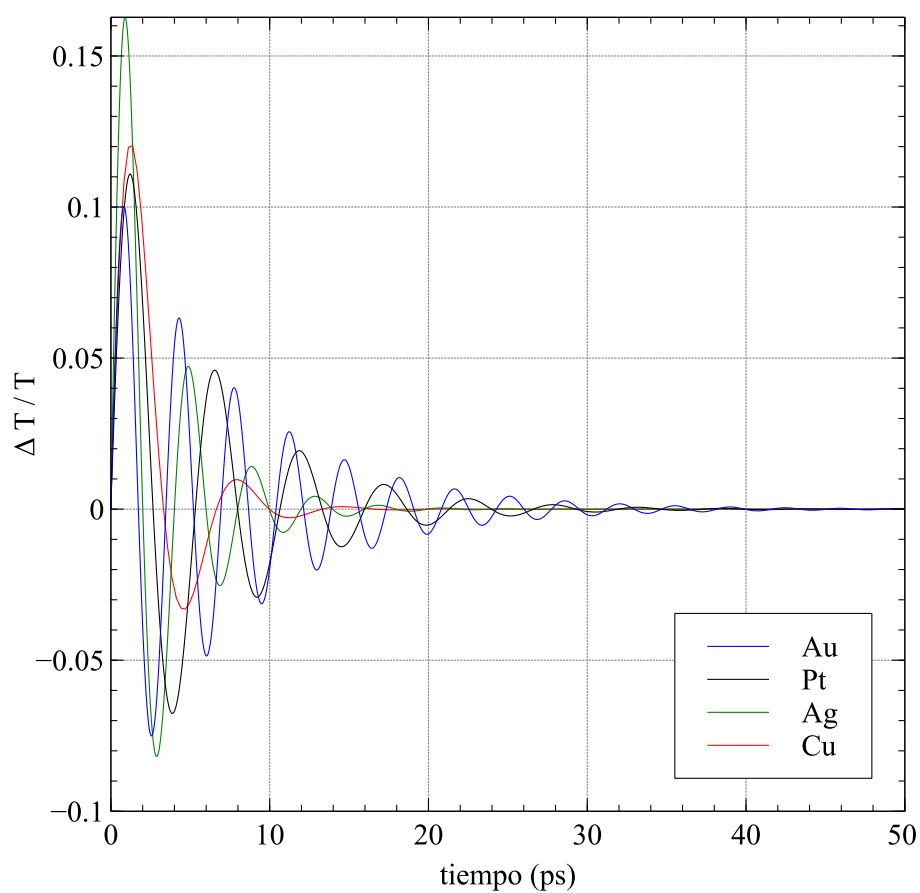


Figura 6.14: Nanopartículas de 0.6 nm de radio inmersas en agua

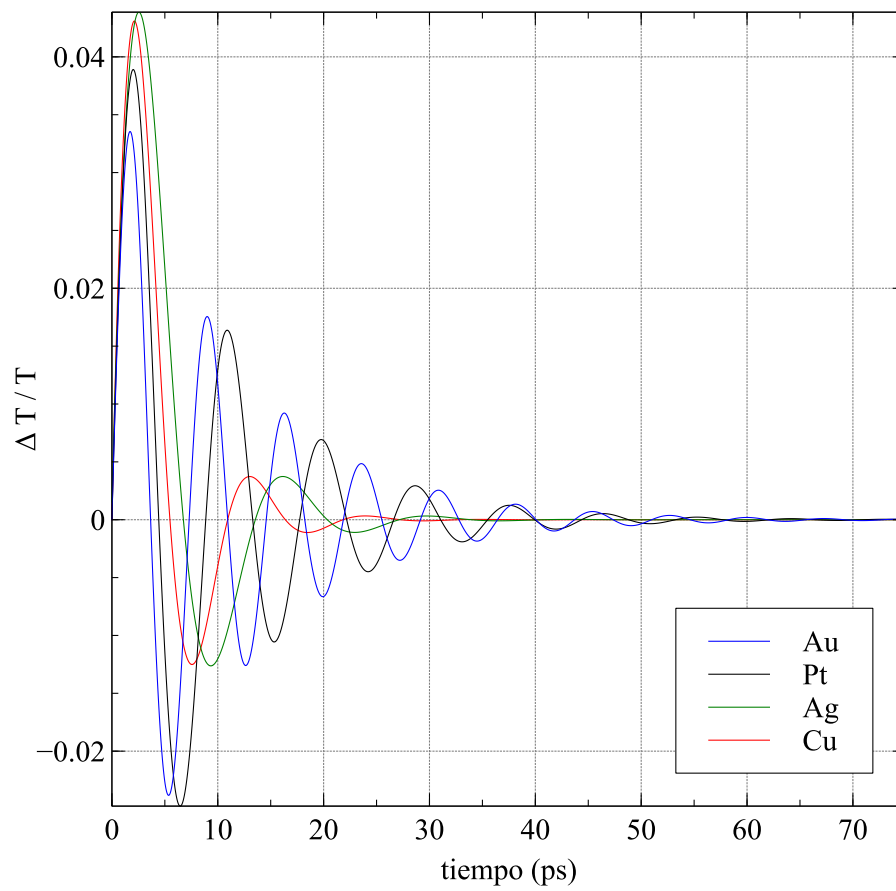


Figura 6.15: Nanopartículas de 1nm de radio inmersas en agua

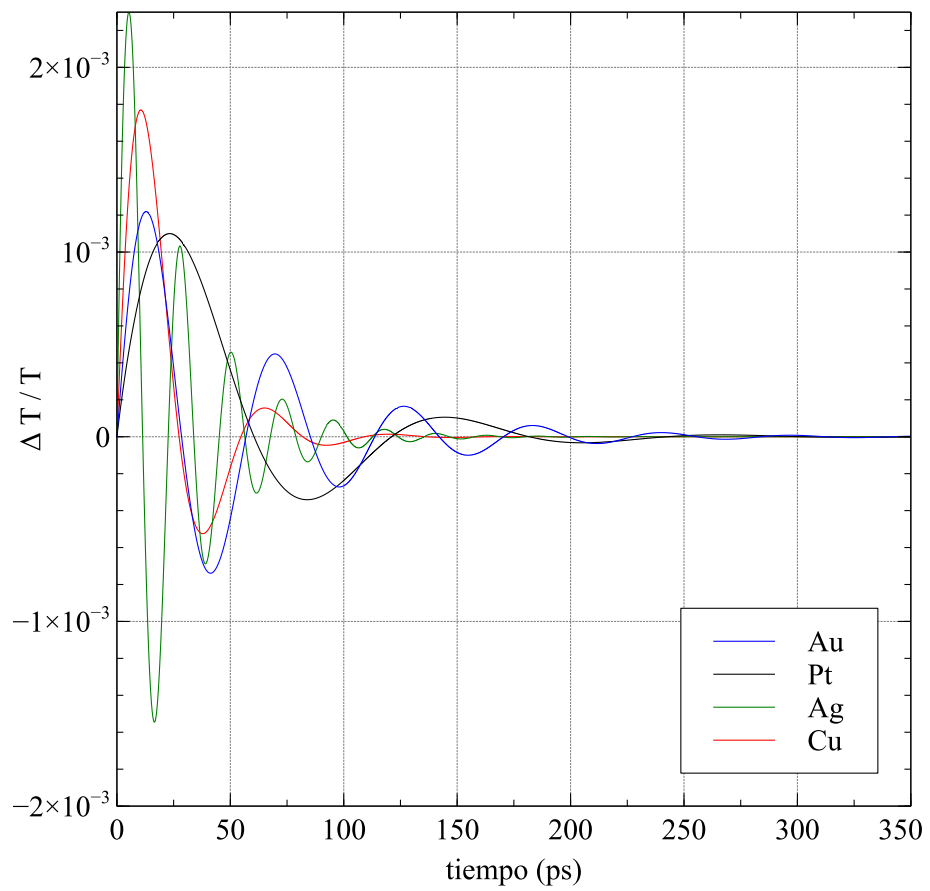


Figura 6.16: Nanopartículas de 5 nm de radio inmersas en agua

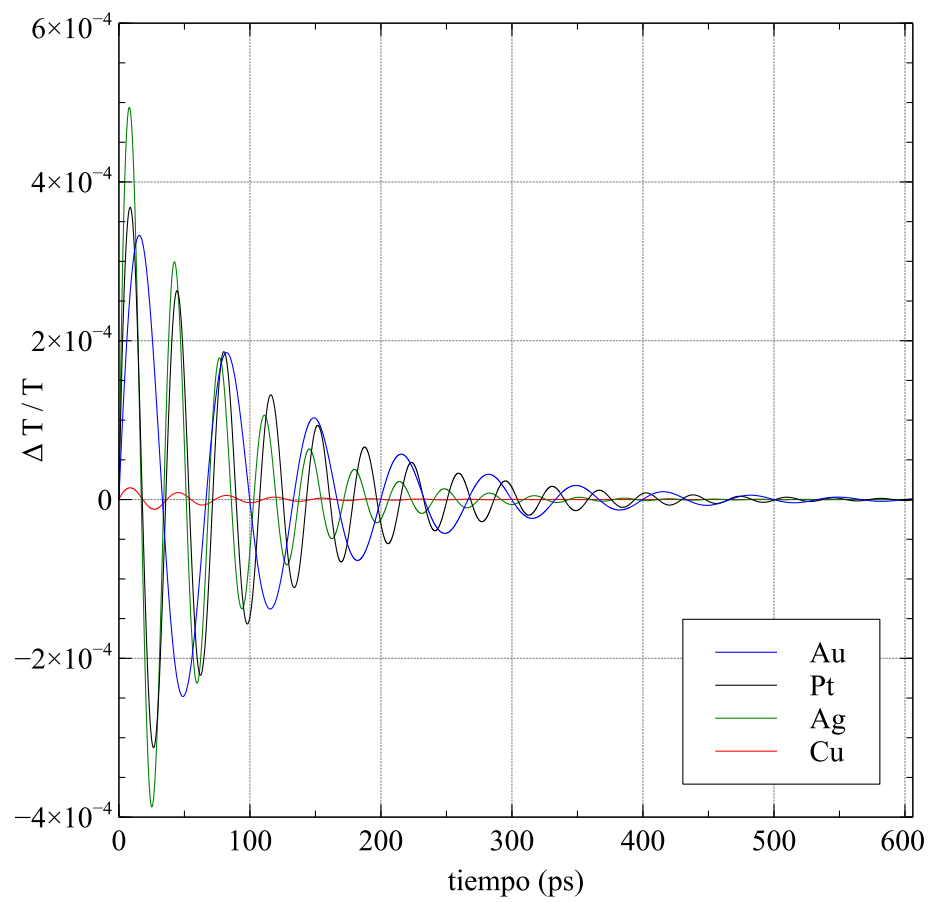


Figura 6.17: Nanopartículas de 10 nm de radio inmersas en agua

Como se ha observado en la comparación de resultados numéricos y experimentales, la teoría elástica permite calcular las frecuencias normales de vibración para partículas en escala nanométrica sin la necesidad de considerar efectos cuánticos. Una posible explicación de esto es que el número de átomos en una nanopartícula es directamente proporcional al cubo del radio, lo que implica que para partículas con radios mayores a 2 nanómetros, el número de átomos es superior a mil. Asimismo, cabe destacar que al menos para la parte electromagnética no se requieren correcciones cuánticas, pues estas son necesarias a escalas inferiores a los picómetros. A continuación se muestra el número de átomos $N_{\text{átomos}}$ calculado con el número de Avogrado considerando la nanopartícula como una colección de átomos. En la tabla 6.11 se presenta $N_{\text{átomos}}$ para radios entre 1 y 3 nanómetros con su respectiva gráfica (Figura 6.18), mientras que en la tabla 6.12 se presenta $N_{\text{átomos}}$ para radios entre 1 y 20 nanómetros con su respectiva gráfica (Figura 6.19).

Tabla 6.11: Número de átomos para nanopartículas metálicas con radios entre 1 y 3 nm.

Radio (nm)	$N_{\text{átomos}}$ Au	$N_{\text{átomos}}$ Pt	$N_{\text{átomos}}$ Ag	$N_{\text{átomos}}$ Cu
0.5	25.7	25.9	46.9	79.7
1	205.6	207.6	375.4	637.3
1.5	693.9	700.5	1267.0	2150.8
2.0	1644.7	1660.6	3003.4	5098.2
2.5	3212.3	3243.3	5865.9	9957.5
3.0	5550.9	5604.4	10136.3	17206.5

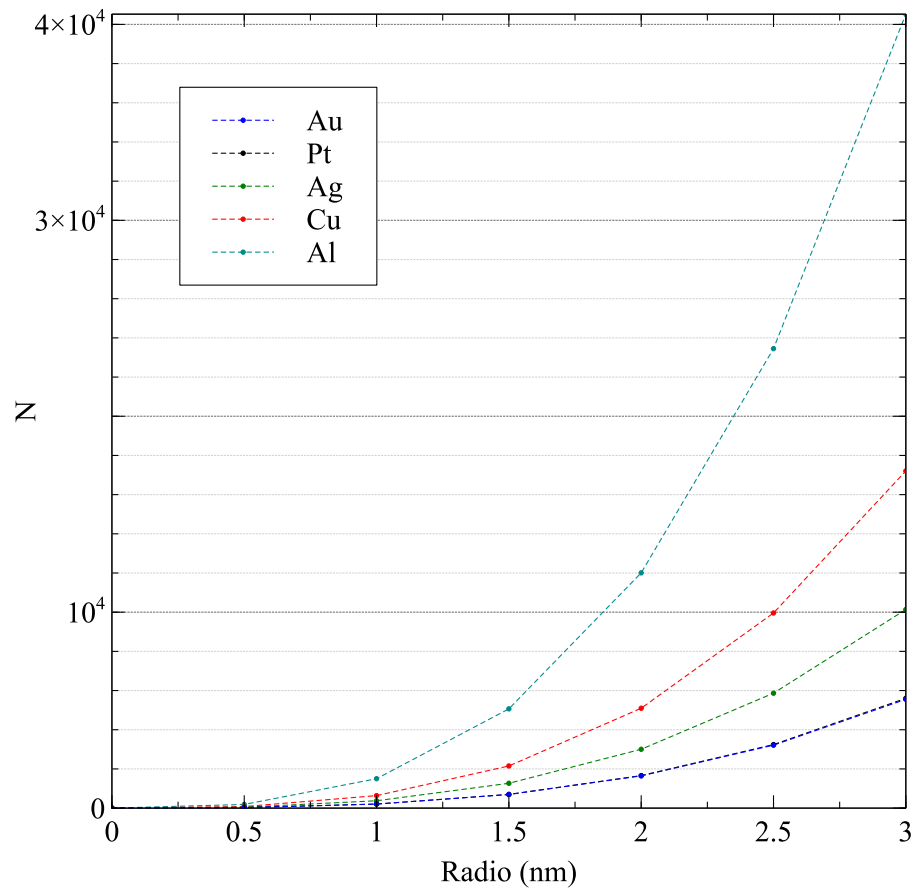


Figura 6.18: Número de átomos calculado que conforman una nanopartícula metálica a partir del número de Avogadro con radios entre 1 y 3 nm.

Tabla 6.12: Número de átomos para nanopartículas metálicas con radios entre 1 y 20 nm.

Radio (nm)	$N_{\text{átomos Au}}$	$N_{\text{átomos Pt}}$	$N_{\text{átomos Ag}}$	$N_{\text{átomos Cu}}$
1	205.6	207.6	375.4	637.3
2.5	3212.3	3243.3	5865.9	9957.5
5.0	25698.5	25946.2	46927.4	79659.8
7.5	86732.6	87568.4	158379.8	268851.9
10.0	205588.3	207569.6	375418.9	637278.5
12.5	401539.7	405409.4	733240.0	1244684.7
15.0	693860.6	700547.4	1267038.7	2150815.1
17.5	1101825.0	1112443.4	2012010.5	3415414.7
20.0	1644706.7	1660556.9	3003350.9	5098228.4

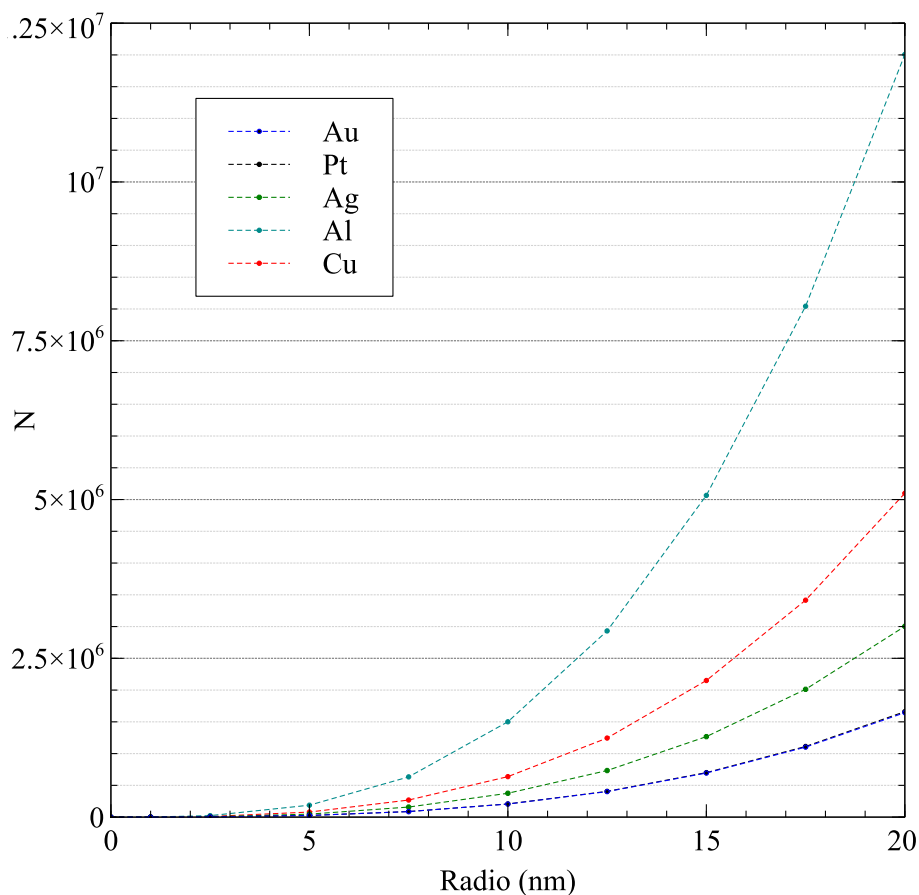


Figura 6.19: Número de átomos calculado que conforman una nanopartícula metálica a partir del número de Avogadro con radios entre 1 y 20 nm.

6.4. Correcciones en la función dieléctrica

En el capítulo 2 se expuso el modelo de Drude para determinar la función dieléctrica de metales, la cual fue empleada en los cálculos numéricos de los cuales fue posible obtener las gráficas anteriores. Como se explicó anteriormente, para poder generar numéricamente la vibración de una nanopartícula se calcula primero a qué longitud de onda está la resonancia de los plasmones de superficie y se tiene entonces la máxima transmisión óptica. Estos cálculos se generaron a través de la sección eficaz de dispersión obtenida de la teoría de Mie, la cual depende de la función dieléctrica del metal vía su índice de refracción.

Para metales como plata y platino inmersas en vidrio se encontró gran concordancia entre el valor de la resonancia ([7] , [6]) y el valor calculado numéricamente

(Figura 6.3). Para el aluminio y cobre no se tiene una comparación directa debido a que hasta el momento no se han encontrado reportes de experimentos que usen nanopartículas de estos metales, probablemente consecuencia de la dificultad de generarlas o a su alto nivel de oxidación. En su defecto, en este trabajo se reporta una resonancia para el aluminio en 150 nm y cobre 272 nm aproximadamente como se muestra también en la Figura 6.3. Por su parte el oro, quizá el más estudiado, presenta resonancia medida experimentalmente alrededor de los 520 nm. Sin embargo los cálculos numéricos generados con el modelo de Drude para el oro dan un valor alrededor de los 450 nm. En este caso se tiene que el modelo de Drude no reproduce de manera precisa los resultados experimentales, lo que suscita a implementar una corrección.

Para tener un entendimiento más amplio de como esparcen luz nanopartículas de oro y en general partículas metálicas se toma la propuesta hecha por Noguez et al. [25] de considerar contribuciones interbanda e intrabanda en la función dieléctrica del metal. Las contribuciones interbanda se deben a las transiciones de electrones de una banda ocupada a una vacía separadas por una banda prohibida. Estos electrones están ligados por una fuerza restauradora dada por la diferencia de energía entre el estado base y el estado excitado. Por su parte las resonancias plasmónicas de un metal son debidas a transiciones intrabanda en el nivel de Fermi, con bandas no completamente llenas o cuando una banda llena se traslapa en energía con una banda vacía. Estas transiciones proveen un mecanismo de absorción de luz desde el infrarrojo a la luz visible, y en algunos casos hasta el ultravioleta como el aluminio.

Considerando como aditivas las contribuciones de las transiciones interbanda e intrabanda de los electrones así como las contribuciones por el tamaño y forma, se plantea una función dieléctrica de la forma:

$$\epsilon(\omega, r_0) = \epsilon_{interbanda}(\omega) + \epsilon_{intrabanda}(\omega, r_0).$$

Para determinar $\epsilon(\omega, r_0)$, se puede considerar la función dieléctrica medida experimentalmente para metales $\epsilon_{experimental}^{bulto}(\omega)$. Esta función dieléctrica también tiene contribuciones interbanda e intrabanda: $\epsilon_{experimental}^{bulto}(\omega) = \epsilon_{interbanda}^{bulto}(\omega) + \epsilon_{intrabanda}^{bulto}(\omega)$.

Considerando que las transiciones intrabanda (o de electrones libres) pueden ser aproximadas con el modelo de Drude (2.4.8) con $\epsilon_\infty = 1$ se tiene que:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_0)}. \quad (6.4.3)$$

Para la mayoría de los metales en temperatura ambiente se tiene que $\gamma \ll \omega_p$. La frecuencia de plasma ω_p se encuentra en las regiones del visible y UV, con energías desde los 2 hasta los 20 eV. En el modelo de Drude, las transiciones interbanda no son consideradas, pero experimentalmente éstas crean un entorno positivo que apantalla a los electrones libres y por tanto la frecuencia de plasma disminuye. Esto tiene como consecuencia una diferencia entre los valores teóricos y experimentales para la frecuencia de plasma. Además, en el modelo de Drude no se consideran correcciones de tamaño y no se usa directamente $\epsilon_{bulto}(\omega)$. En este sentido la forma de construir la función dieléctrica para nanopartículas metálicas es obteniendo la función dieléctrica sustrayendo las contribuciones del bulto :

$$\epsilon_{interbanda}^{bulto}(\omega) = \epsilon_{experimental}^{bulto}(\omega) - \epsilon_{intrabanda}^{bulto}(\omega). \quad (6.4.4)$$

Después se considera que los electrones libres sufren un efecto de atenuación adicional debido al tamaño [25]. Basados en la sugerencia de U. Kreibig [?], proponen añadir a la constante de atenuación para el bulto, un término proporcional a $\gamma_{r_0} \propto \frac{v_F}{r_0}$, donde r_0 es el radio de la nanopartícula y v_f es la velocidad de Fermi, que es la velocidad asociada con la energía de Fermi $E_F = \frac{1}{2}mv_F^2$. De esta manera con la expresiones 2.4.8 y 6.4.4 se tiene una función dieléctrica con corrección de tamaño:

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega, r_0) &= \epsilon_{interbanda}^{bulto}(\omega) + \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_0 + i\gamma_{r_0})} \right) \\ &= \epsilon_{experimental}^{bulto}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_0) - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_0)}}. \end{aligned}$$

Con lo anterior se pudo construir una función dieléctrica corregida para el oro, basándose en los resultados experimentales para $\epsilon_{experimental}^{bulto}$ obtenidos por [24]. Dado que estos datos experimentales no eran suficientes se realizó una interpolación. El

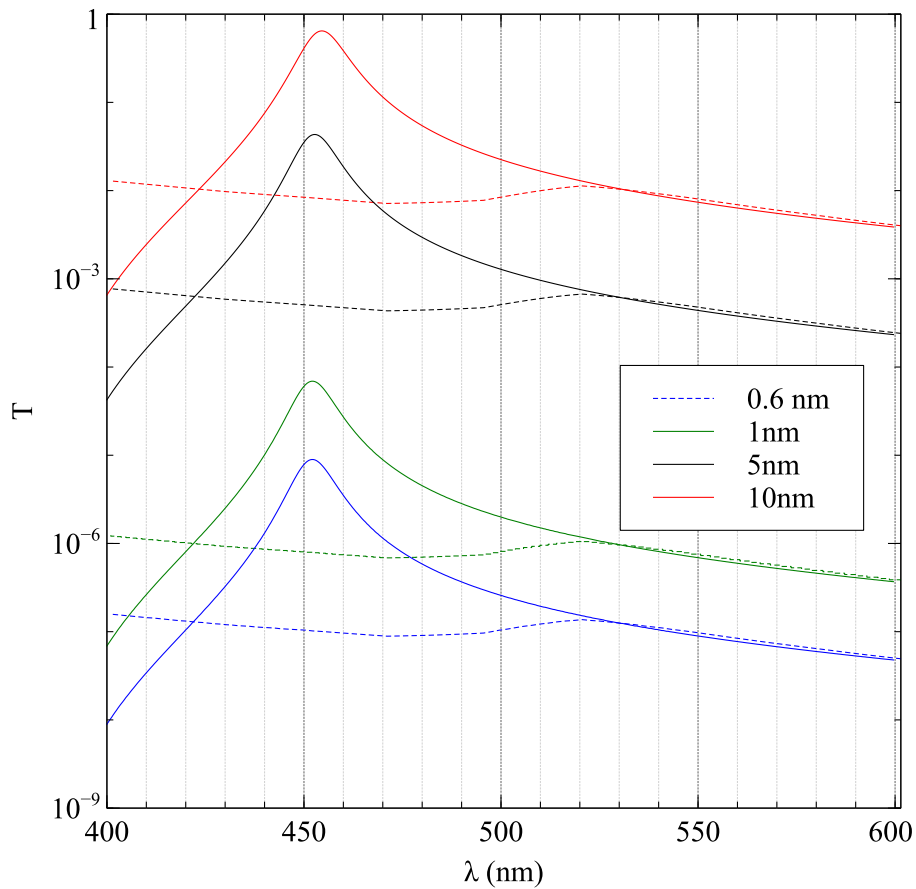


Figura 6.20: Posiciones para la resonancia de plasmones en nanopartículas de oro de diferentes radios modeladas con el modelo de Drude ≈ 450 nm (línea continua) y considerando contribuciones intrabanda e interbanda ≈ 520 nm (línea discontinua)

resultado de considerar esta corrección de tamaño en la función dieléctrica permite tener en concordancia la posición de la resonancia antes mencionada en 520 nm para el oro. En la gráfica 6.20 se muestran las curvas de transmisión óptica con corrección de tamaño y sin esta.

Cabe mencionar que si bien esta corrección se puede hacer para los demás metales considerados en esta tesis, se considera presentar este caso únicamente debido a que el oro es uno de las metales más estudiados y se tienen reportados los valores experimentales de la función dieléctrica. Además, como se aprecia el modelo de Drude resulta ser no exacto para este metal.

Capítulo 7

Conclusiones y comentarios finales

El presente trabajo mostró que en una primera aproximación usando teoría elástica y teoría de Mie, se reproducen resultados experimentales para nanopartículas de plata [8] y platino [7] inmersas en vidrio, en específico el perfil de la curva de transmisión óptica en función del tiempo y las frecuencias y tiempos de atenuación para una vibración puramente radial. Asimismo, el usar estos resultados experimentales permitió calibrar el código desarrollado para la simulación numérica y poder calcular también las frecuencias y tiempos de atenuación para metales como oro y cobre de diferentes tamaños e inmersas en diferentes medios como agua y aire.

Los valores encontrados al realizar cálculos numéricos indicaron que las vibraciones acústicas tienen frecuencias ultrasónicas. Para nanopartículas de oro con radios entre 0.6 nm y 15 nm las frecuencias se encuentran en un intervalo entre 16.644 THz y 0.665 THz. Lo que exhibe que la frecuencia se ve disminuida a medida que aumenta el radio de la nanopartícula. En efecto, la frecuencia es inversamente proporcional al radio. Para nanopartículas de platino con radios entre 0.6 nm y 15 nm, las frecuencias se encuentran en un intervalo entre 15.410 THz y 0.615 THz, mientras que para nanopartículas de plata se tiene el intervalo de frecuencias entre 18.665 THz y 0.745 THz. En el caso de nanopartículas de cobre en los mismos radios se tiene el intervalo de frecuencias entre 23.199 THz y 0.926 THz.

Las diferencias en la amplitud de la transmisión óptica calculada numérica y aquellas reportadas en las gráficas experimentales, se atribuyen a las condiciones

iniciales del experimento y de la simulación numérica. En la propuesta de transmisión óptica presentada, no se toma en cuenta la potencia ni el ancho del haz láser con que se incide la partícula, en su lugar se empleó una onda plana de longitud de onda calculada numéricamente. Cabe destacar que esta longitud de onda calculada corresponde a la resonancia de plasmones del metal y coincide con lo reportado experimentalmente a excepción del oro que requiere considerar contribuciones interbanda e intrabanda.

Otros factores a tomar en cuenta consisten en considerar que a nivel experimental las nanopartículas no son esferas perfectas y sus constantes ópticas dependen del tamaño y forma. En el caso de nanopartículas de aluminio se calcularon las frecuencias de vibración en agua y aire. Para nanopartículas de aluminio inmersas en vidrio se encontró que la densidad del medio afecta la evolución de la vibración .

El trabajo presentado se ha probado con las referencias experimentales disponibles hasta el momento, sin embargo sería interesante comparar resultados para nanopartículas de cobre y aluminio, de las cuales no se tiene literatura. Una causa probable puede consistir en la dificultad para crear nanopartículas de estos metales en laboratorio o también a su mayor oxidación en algunos medios lo que cambia sus propiedades químicas y físicas.

El número de átomos de las nanopartículas como se mostró anteriormente crece directamente proporcional al volumen de estas, lo que implica que para las nanopartículas más pequeñas (≈ 1 nm) ahora estudiadas en laboratorio se tienen al menos 200 átomos, cantidad considerada grande para tener efectos cuánticos por tamaño. Si bien existe el cambio de algunas propiedades ópticas en función del tamaño y del medio en que este soportada una nanopartícula, los cálculos numéricos de propiedades vibracionales sugieren que no hay modificación por las dimensiones. El oro, por ejemplo, ópticamente es conocido por ser brillante y amarillo, con una estructura *FCC* y no es magnético a temperatura ambiente. Sin embargo en nanopartículas pequeñas, el oro absorbe luz de 520 nm y dispersa luz roja y en tamaños alrededor de los 2 nm presenta propiedades magnéticas.

Bibliografía

- [1] H. Ditlbacher, *Spectrally coded optical data storage by metal nanoparticles*, Optics Letters 25.8 (2000): 563-565.
- [2] J. R. Krenn, *Nanoparticle waveguides - Watching energy transfer*, Nature Materials 2.4 (2003): 210-211.
- [3] G. Raschke, et al., *Biomolecular recognition based on single gold nanoparticle light scattering*, Nano Letters 3.7 (2003): 935-938.
- [4] P. K. Jain, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, *Au nanoparticles target cancer*, Nano Today 2.1, (2007):18-29.
- [5] G. V. Hartland, *Measurements of the material properties of metal nanoparticles by time-resolved spectroscopy*, Physical Chemistry Chemical Physics 6.23 (2004): 5263-5274.
- [6] K. Lance Kelly, G. Schatz, *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment*, The Journal of Physical Chemistry B 107.3 (2003): 668-677.
- [7] J. Vincent, et al., *Probing Elasticity at the Nanoscale: Terahertz Acoustic Vibration of Small Metal Nanoparticles*, Nano Letters 10.5 (2010): 1853-1858.
- [8] N. Del Fatti, C. Voisin, F. Chevy, *Coherent acoustic mode oscillation and damping in silver nanoparticles*, The Journal of chemical physics 110.23 (1999): 11484-11487.
- [9] Bohren C.F., Huffman D.R., **Absorption and scattering of light by small particles**, Wiley, 1998.

-
- [10] V. A. Dubrovskiy, *Natural Vibrations of a Spherical Inhomogeneity in an Elastic Medium*. Izv. Earth Phys 17 (1981): 494-504.
- [11] D. E. Kheisin, *Radial oscillations of an elastic sphere*, Fluid Dynamics 2.2 (1967): 53-55.
- [12] I. S. Sokolnikoff and R. D. Specht, **Mathematical theory of elasticity**, New York: McGraw-Hill, **1956**.
- [13] Rudi Berera, et al., *Ultrafast transient absorption spectroscopy: principles and application to photosynthetic systems*, Photosynthesis Research 101.2-3 (2009): 105-118.
- [14] S. Müllegger et al., *Radio-Wave Oscillations of Molecular-Chain Resonators*, Physical Review Letters 112.11 (2014): 117201.
- [15] Yu. A. Lyubimov, *Permittivity at Infinite Frequency*, Russian Journal of Physical Chemistry 80.12 (2006): 2033-2040.
- [16] K. Lance Kelly, et al., *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment*, The Journal of Physical Chemistry B 107.3 (2003): 668-677.
- [17] P. Olk, **Optical Properties of Individual Nano-Sized Gold Particle Pairs**, TU Dresden, Germany, **2008**.
- [18] A. Vial, et al., *Improved analytical fit of gold dispersion: Application to the modeling of extinction spectra with a finite-difference time-domain method*, Physical Review B 71.8 (2005): 085416.
- [19] M. A. van Dijk, **Nonlinear-optical studies of single gold nanoparticles**, College voor Promoties, Universiteit Leiden, **2007**.
- [20] C. Sonnichsen, **Plasmons in metal nanostructures**, Dissertation der Fakultät für Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München, **2001**.

- [21] A. Trugler, **Optical properties of metallic nanoparticles**, Institut für Physik, Fachbereich Theoretische Physik Karl Franzens Universität der Graz, **2011**.
- [22] H. C. van der Hulst, **Light Scattering by Small Particles**, Wiley, New York, **1957**.
- [23] J. R. Reitz, F. J. Milford and R. W. Christy, **Foundations of Electromagnetic Theory**, Addison-Wesley, **1992**.
- [24] P. Johnson, R. Christy, *Optical constants of the noble metals*, Physical Review B 6.12 (1972): 4370.
- [25] T. K. Sau, A. L. Rogach, **Complex-Shaped Metal Nanoparticles: Bottom-Up Syntheses and Applications**, Wiley, **2012**.
- [26] M. Pelton, et al., *Damping of acoustic vibrations in gold nanoparticles*, Nature nanotechnology 4.8 (2009): 492-495.
- [27] U. Kreibig, *Electronic properties of small silver particles: the optical constants and their temperature dependence*, Journal of Physics F: Metal Physics 4.7 (1974): 999.
- [28] M. A. Ordal, et al., *Optical properties of fourteen metals in the infrared and far infrared: Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mo, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, V, and W*, Applied Optics 24.24 (1985): 4493-4499.
- [29] D. R. Lide, **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, CRC Press, **1991**,
- [30] Daniel Murray, *Breathing mode vibrations of an isotropic elastic sphere surrounded by a fluid medium*, <http://cofrest.info/md14.htm>, University of British Columbia, 2008
- [31] E. Roduner, *Size matters: why nanomaterials are different*, Chemical Society Reviews 35.7 (2006): 583-592.

-
- [32] Ernesto P. Adorio, *Python Muller Method to find complex roots python*,
<http://adorio-research.org/wordpress/?p=297>

Apéndice A

Transformaciones infinitesimales afines

Se dice que un medio continuo se deforma cuando las posiciones relativas de puntos en el medio son alteradas y por tanto la distancia entre éstos. Consideremos un punto $P(x_1, x_2, x_3)$ en una esfera cuando esta no ha sido deformada. Cuando se tiene una deformación, las coordenadas de los puntos se denotan como (x'_1, x'_2, x'_3) y se asume que son funciones continuas tal que se cumple la siguiente transformación:

$$x'_i = x'_i(x_1, x_2, x_3). \quad (\text{A.0.1})$$

Parte de la transformación A.0.1 puede representar movimiento de cuerpo rígido (traslaciones y rotaciones). El resto de la transformación se conoce en algunos textos como *deformación pura*. El caso más sencillo de A.0.1 es cuando las variables primadas y no primadas están relacionadas linealmente y se conocen como *transformaciones afines*.

Una transformación afín se puede escribir de la forma:

$$x'_i = \alpha_{i0} + (\delta_{ij} + \alpha_{ij})x_j, \quad (i, j = 1, 2, 3), \quad (\text{A.0.2})$$

donde los coeficientes α_{ij} son constantes conocidas. De la expresión A.0.2 se puede notar que una transformación afín va de un plano a otro y por tanto un segmento que une los puntos $P_0(x_1^0, x_2^0, x_3^0)$ y $P(x_1, x_2, x_3)$ se transforma en otro segmento que une los correspondientes puntos $P'_0(x_1^{0'}, x_2^{0'}, x_3^{0'})$ y $P'(x_1', x_2', x_3')$ (Figura A.1).

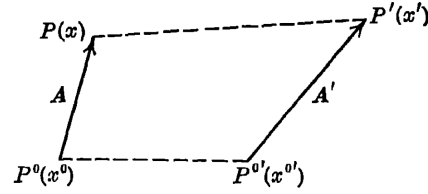


Figura A.1: Transformación afín de puntos $P(x_1, x_2, x_3)$ a $P'(x'_1, x'_2, x'_3)$

Considerando una base vectorial se puede denotar un vector \vec{A} cuyas componentes son A_1, A_2, A_3 como:

$$\vec{A} = \vec{e}_1 A_1 + \vec{e}_2 A_2 + \vec{e}_3 A_3 = \vec{e}_i A_i, \quad (i, j = 1, 2, 3). \quad (\text{A.0.3})$$

Dado que el vector $\vec{A} = \vec{e}_i A_i$ está únicamente determinado cuando sus componentes son establecidas, se puede escribir A_i en lugar de \vec{A} . Bajo la transformación A.0.1 el vector $A_i = x_i - x_i^0$ que une los puntos $P^0(x^0)$ y $P(x)$ se transforma en el vector $A'_i = x'_i - x_i^{0'}$. De A.0.1 reescrito como $x'_i = \alpha_{i0} + x_i + \alpha_{ij} x_j$ se tiene:

$$\begin{aligned} A'_i &= x'_i - x_i^{0'} \\ &= (\alpha_{i0} + x_i + \alpha_{ij} x_j) - (\alpha_{i0} + x_i^0 + \alpha_{ij} x_j^0) \\ &= (x_i - x_i^0) + \alpha_{ij} (x_j - x_j^0) \\ &= A_i + \alpha_{ij} A_j, \end{aligned}$$

o bien $\delta A_i = A'_i - A_i = \alpha_{ij} A_j$. En efecto, la transformación del vector \vec{A} se lleva a cabo mediante la variación de las componentes A_i . Una coordenada A_i se transforma en A'_i y su diferencia es llamada:

$$\delta A_i = A'_i - A_i = \alpha_{ij} A_j. \quad (\text{A.0.4})$$

A este tipo de transformación se le conoce como *transformación afín infinitesimal* siempre y cuando los coeficientes α_{ij} sean lo suficientemente pequeños para ser despreciados en comparación con las primeras potencias. Si dos transformaciones afines infinitesimales como A.0.1 son llevadas a cabo, la transformación resultante puede ser hallada al sumar los coeficientes de las transformaciones. De esta manera, si la primera transformación tiene coeficientes $\alpha_{ij}^{(1)}$ y produce una diferencia $\delta A_i^{(1)}$,

y la segunda transformación tiene coeficientes $\alpha_{ij}^{(2)}$ y produce una diferencia $\delta A_i^{(2)}$, entonces la transformación resultante esta dada por:

$$\delta A_i = \delta A_i^{(1)} + \delta A_i^{(2)} = \alpha_{ij}^{(1)} A_j + \alpha_{ij}^{(2)} A_j = (\alpha_{ij}^{(1)} + \alpha_{ij}^{(2)}) A_j = \alpha_{ij} A_j.$$

De lo anterior se nota que el orden en el cual se realizan las transformaciones no influye en el resultado y de este modo se puede descomponer una transformación del tipo A.0.1 en otras transformaciones. Una forma especial de hacer esto es de la siguiente manera

$$\delta A_i = \alpha_{ij} A_j = \left[\frac{1}{2}(\alpha_{ij} + \alpha_{ji}) + \frac{1}{2}(\alpha_{ij} - \alpha_{ji}) \right] A_j. \quad (\text{A.0.5})$$

Si se denota como e_{ij} a los coeficientes del primer sumando en A.0.5 se tiene que $e_{ij} = e_{ji} = \frac{1}{2}(\alpha_{ij} + \alpha_{ji})$. Estos coeficientes son simétricos y esta parte de la transformación corresponde a una *deformación pura*. Los coeficientes e_{ij} se conocen como las componentes del tensor de deformación. Un cuerpo se deforma cuando la posición de sus puntos se ve alterada. Por otro lado, si se denota a los coeficientes del segundo sumando de A.0.5 como $\omega_{ij} = -\omega_{ji} = \frac{1}{2}(\alpha_{ij} - \alpha_{ji})$ se observa que son las componentes de un tensor antisimétrico. Esta parte de la transformación representa un movimiento de cuerpo rígido. El movimiento de un cuerpo rígido implica que la longitud de cualquier vector en el cuerpo no cambia: $\|\vec{A} + \delta \vec{A}\| = \|\vec{A}\|$. Usando $\delta A_i = \frac{1}{2}(\alpha_{ij} - \alpha_{ji}) A_j$ se tiene que:

$$\left[A_i + \frac{1}{2}(\alpha_{ij} - \alpha_{ji}) A_j \right]^2 = A_i^2. \quad (\text{A.0.6})$$

Desarrollando el cuadrado y despreciando los productos de coeficientes α_{ij} se obtiene que:

$$\alpha_{ij} A_i A_j = \alpha_{ij} A_j A_i. \quad (\text{A.0.7})$$

Considerando ahora el desplazamiento de un punto (x_1^0, x_2^0, x_3^0) en un medio continuo a un punto $(x_1^{0'}, x_2^{0'}, x_3^{0'})$ después de una deformación se define entonces el desplazamiento como

$$u_i(x_1^0, x_2^0, x_3^0) = x_i^{0'} - x_i^0. \quad (\text{A.0.8})$$

De la misma forma se puede considerar otro punto (x_1, x_2, x_3) el cual se transformará a (x_1', x_2', x_3') . Por tanto un vector \vec{A} que inicialmente va de (x_1^0, x_2^0, x_3^0) a

(x_1, x_2, x_3) se deformará en el vector \vec{A}' que va de $(x_1^{0'}, x_2^{0'}, x_3^{0'})$ a (x_1', x_2', x_3') . Así entonces se puede escribir una expresión para las componentes de $\delta\vec{A} = \vec{A} - \vec{A}'$:

$$\begin{aligned}\delta A_i &= (x_i' - x_i^{0'}) - (x_i - x_i^0) \\ &= (x_i' - x_i) - (x_i^{0'} - x_i^0) \\ &= u_i(x_1^0 + A_1, x_2^0 + A_2, x_3^0 + A_3) - u_i(x_1^0, x_2^0, x_3^0) \\ &= \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right)_0 A_j,\end{aligned}$$

en la última línea se despreciaron los términos de orden superior en la expansión de Taylor de la función $u_i(x_1^0 + A_1, x_2^0 + A_2, x_3^0 + A_3)$; introduciendo además como notación que $\frac{\partial u_i}{\partial x_j} = u_{i,j}$, entonces se tiene que

$$\delta A_i = u_{i,j} A_j. \quad (\text{A.0.9})$$

Comparando A.0.9 con A.0.4 se observa que $u_{i,j}$ tiene la misma función que α_{ij} . Si se asume que los desplazamientos u_i así como sus derivadas son pequeños, se puede concluir que A.0.9 define nuevamente una transformación afín infinitesimal que puede descomponerse en una parte de deformación pura y una parte de movimiento de cuerpo rígido:

$$\begin{aligned}\delta A_i &= u_{i,j} A_j \\ &= \left[\frac{1}{2}(u_{i,j} + u_{j,i}) + \frac{1}{2}(u_{i,j} - u_{j,i}) \right] A_j \\ &= (e_{ij} + \omega_{ij}) A_j,\end{aligned}$$

donde $e_{ij} = \frac{1}{2}(u_{i,j} + u_{j,i})$ y $\omega_{ij} = \frac{1}{2}(u_{i,j} - u_{j,i})$.

Apéndice B

Cálculo del parámetro s para obtener el modo normal $n = 0$

De acuerdo con el planteamiento de la ecuación de Navier en el capítulo 3 para obtener los modos normales ω_{vib} (3.3.34) y por tanto el desplazamiento radial u se tiene que resolver la expresión (3.3.42) para el parámetro s :

$$\frac{s}{\tan(s)} = 1 - \frac{s^2}{\eta} \frac{1 + i\frac{s}{\alpha}}{s^2 + 4(\alpha\gamma)^2 \left(\frac{1}{\eta\beta^2} - 1 \right) (1 + i\frac{s}{\alpha})}$$

La expresión anterior se genera al aplicar la condición de frontera $\sigma_{rr}^I = \sigma_{rr}^E$. A continuación se muestra de manera más detallada la forma de llegar a la expresión anterior.

Partiendo de las expresiones σ_{rr}^I (3.3.40) y σ_{rr}^E (3.3.41) :

$$\begin{aligned}\sigma_{rr}^I &= (\lambda_I + 2\mu_I) \frac{\partial u_I}{\partial r} + 2\lambda \frac{u_I}{r}, \\ \sigma_{rr}^E &= (\lambda_I + 2\mu_E) \frac{\partial u_E}{\partial r} + 2\lambda \frac{u_E}{r},\end{aligned}$$

donde u_I (3.3.32) y u_E (3.3.33):

$$\begin{aligned}u_I &= k_I e^{-i\omega_{vib}t} \left(\frac{\cos(s)}{s} - \frac{\text{sen}(s)}{s^2} \right), \\ u_E &= k_E e^{-i\omega_{vib}t} \left(\frac{\cos(s')}{s'} - \frac{\text{sen}(s')}{s'^2} + i \frac{\cos(s')}{s'^2} - i \frac{\cos(s')}{s'} \right),\end{aligned}$$

con $s = k_I r_0$ y $s' = k_E r_0$ sustituyendo los desplazamientos y sus derivadas para $r = r_0$ en las respectivas expresiones para el esfuerzo, se tiene el sistema

$$\begin{aligned}\sigma_{rr}^I &= k_I^2(\lambda_I + 2\mu_I) \left(\frac{2\text{sen}(s)}{s^3} - \frac{2\text{cos}(s)}{s^2} - \frac{\text{sen}(s)}{s} \right) + 2\lambda_I k_I^2 e^{-i\omega_{vib}t} \left(\frac{\text{cos}(s)}{s} - \frac{\text{sen}(s^2)}{s} \right), \\ \sigma_{rr}^E &= (\lambda_I + 2\mu_E) \left(\frac{2i\text{cos}(s')}{s'^3} + \frac{2\text{cos}(s')}{s'^2} - \frac{i\text{cos}(s')}{s'} - \frac{2\text{sen}(s')}{s'^3} + \frac{2i\text{sen}(s')}{s'^2} + \frac{\text{sen}(s')}{s'} \right) \\ &+ 2\lambda_E k_E^2 e^{-i\omega_{vib}t} \left(\frac{\text{cos}(s')}{s'} - \frac{\text{sen}(s')}{s'^2} + i\frac{\text{cos}(s')}{s'^2} - i\frac{\text{cos}(s')}{s'} \right).\end{aligned}\quad (\text{B.0.1})$$

De la condición de frontera $u_I = u_E$ en $r = r_0$, se tiene que

$$k_I e^{-i\omega_{vib}t} \left(\frac{\text{cos}(s)}{s} - \frac{\text{sen}(s)}{s^2} \right) = k_E e^{-i\omega_{vib}t} \left(\frac{\text{cos}(s')}{s'} - \frac{\text{sen}(s')}{s'^2} + i\frac{\text{cos}(s')}{s'^2} - i\frac{\text{cos}(s')}{s'} \right),$$

lo que implica que $s = s'$ y por tanto $k_I = k_E = k$.

Aplicando $\sigma_{rr}^I = \sigma_{rr}^E$ con $k_I = k_E = k$ en $r = r_0$ se tiene

$$\begin{aligned}-\lambda_I \frac{\text{sen}(s)}{s} + 4\mu_I \frac{\text{sen}(s)}{s^3} - 4\mu_I \frac{\text{cos}(s)}{s^2} - 2\mu_I \frac{\text{sen}(s)}{s} &= 4\lambda_E \frac{\text{sen}(s)}{s^3} + \lambda_E \frac{\text{sen}(s)}{s} - \lambda_E \frac{\text{sen}(s)}{s} - \\ &i\lambda_E \frac{\text{cos}(s)}{s} + i4\mu_E \frac{\text{cos}(s)}{s^3} + 4\mu_E \frac{\text{cos}(s)}{s^2} - i2\mu_E \frac{\text{cos}(s)}{s} \\ &+ -4\mu_E \frac{\text{sen}(s)}{s^3} + i4\mu_E \frac{\text{sen}(s)}{s^2} + 2\mu_E \frac{\text{sen}(s)}{s},\end{aligned}$$

reduciendo y reagrupando términos semejantes:

$$\begin{aligned}4\frac{\text{sen}(s)}{s^3}(\mu_I + \lambda_E + \mu_E) - \frac{\text{sen}(s)}{s}(\lambda_I + 2\mu_I + \lambda_E + 2\mu_E) - 4\frac{\text{cos}(s)}{s^2}(\mu_I + \mu_E) \\ = \\ -i\frac{\text{cos}(s)}{s}(\lambda_E + 2\mu_E) + i4\mu_E \frac{\text{cos}(s)}{s^3} + i4\mu_E \frac{\text{sen}(s)}{s^2}.\end{aligned}\quad (\text{B.0.2})$$

multiplicando la expresión anterior por $\frac{s^3}{\text{cos}(s)}$

$$\begin{aligned}4\tan(s)(\mu_I + \lambda_E + \mu_E) - s^2\tan(s)(\lambda_I + 2\mu_I + \lambda_E + 2\mu_E) \\ -4s(\mu_I + \mu_E) = -is^2(\lambda_E + 2\mu_E) + i4\mu_E + i4\mu_E \tan(s)\end{aligned}\quad (\text{B.0.3})$$

Considerando ahora las relaciones entre los parámetros de Lamé, las velocidades del sonido y las densidades

$$\begin{aligned}\lambda_I &= \rho_I C_{LI}^2 - 2\rho_I C_{TI}^2, \\ \lambda_E &= \rho_E C_{LE}^2 - 2\rho_E C_{TE}^2, \\ \mu_I &= \rho_I C_{TI}^2, \\ \mu_E &= \rho_E C_{TE}^2,\end{aligned}\quad (\text{B.0.4})$$

donde C_{LI} y C_{LE} son las velocidades longitudinales del sonido en el medio interno y externo, C_{TI} y C_{TE} son las velocidades transversales del sonido en el medio interno y externo, ρ_I y ρ_E son las densidades de los medios respectivos se tiene entonces que $\lambda_I + 2\mu_I = \rho_I C_{LI}^2$ y $\lambda_E + 2\mu_E = \rho_E C_{LE}^2$. Usando B.0.4 en B.0.3

$$4\tan(s) (\rho_I C_{TI}^2 + \rho_E C_{TE}^2 + \rho_E C_{LE}^2 - 2\rho_E C_{TE}^2) - s^2 \tan(s) (\rho_I C_{LI}^2 + \rho_E C_{LE}^2) - 4s (\rho_I C_{TI}^2 + \rho_E C_{TE}^2) = -is^2 \rho_E C_{LE}^2 + i4\rho_E C_{TE}^2 + i4s\rho_E C_{TE}^2 \tan(s). \quad (\text{B.0.5})$$

Dividiendo ahora por $\rho_I C_{LI}^2$

$$4\tan(s) \left(1 + \frac{\rho_E}{\rho_I} \left(\frac{C_{TE}}{C_{LI}} \right)^2 + \frac{\rho_E}{\rho_I} \left(\frac{C_{LE}}{C_{LI}} \right)^2 - 2\frac{\rho_E}{\rho_I} \left(\frac{C_{TE}}{C_{LI}} \right)^2 \right) - s^2 \tan(s) \left(1 + \frac{\rho_E}{\rho_I} \left(\frac{C_{LE}}{C_{LI}} \right)^2 \right) - 4s \left(\left(\frac{C_{TI}}{C_{LI}} \right)^2 + \frac{\rho_E}{\rho_I} \left(\frac{C_{TE}}{C_{LI}} \right)^2 \right) = -is^2 \frac{\rho_E}{\rho_I} \left(\frac{C_{LE}}{C_{LI}} \right)^2 + i4\frac{\rho_E}{\rho_I} \left(\frac{C_{TE}}{C_{LI}} \right)^2 + i4s\frac{\rho_E}{\rho_I} \left(\frac{C_{TE}}{C_{LI}} \right)^2 \tan(s).$$

Usando los cambios de variables siguientes

$$\begin{aligned} \frac{\alpha\gamma}{\beta} &= \frac{C_{TI}}{C_{LI}}, \\ \alpha &= \frac{C_{LE}}{C_{LI}}, \\ \alpha\gamma &= \frac{C_{TE}}{C_{LI}}, \\ \eta &= \frac{\rho_E}{\rho_I}, \end{aligned}$$

y ordenando términos se tiene la expresión que obtienen autores como [10] y [7]:

$$\frac{s}{\tan(s)} = 1 - \frac{s^2}{\eta} \frac{1 + i\frac{s}{\alpha}}{s^2 + 4(\alpha\gamma)^2 \left(\frac{1}{\eta\beta^2} - 1 \right) (1 + i\frac{s}{\alpha})}.$$