
Interacciones Plasmónicas en Nanoestructuras multicomponentes



Tesis Doctoral

Passarelli Nicolás

Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas,
UNC

Marzo 2017

Interacciones Plasmónicas en Nanoestructuras multicomponentes

Trabajo de tesis para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas

Dirigida por

Prof. Dr. Coronado Eduardo A.

Comisión de tesis

Prof. Dra. Veglia Alicia V.

Prof. Dr. Pérez Manuel A.

Prof. Dr. Sánchez Cristián G.

Evaluador externo

Prof. Dra. Scaffardi Lucía B.

Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, UNC

Marzo 2017

*A quienes lean este trabajo
y a mis seres queridos*

Agradecimientos

Esta página la dedico a agradecer primeramente a todas aquellas personas que hicieron posible el desarrollo de este proceso de tesis que resulta en este libro: A Eduardo, mi director, por introducirme en este fascinante mundo de la plasmónica y por hacerme un lugar en el equipo de trabajo. Sin duda alguna es una de las personas más importantes en mi desarrollo como científico y como persona, no solamente por su gran conocimiento y por la generosidad de brindar el marco material que sustenta esta tesis, si no por ser un apasionado amante de la ciencia que logra hacer del entusiasmo el motor de todo lo que emprendimos en estos cinco años. A la comisión de tesis por sus correcciones, preguntas, consejos y por el seguimiento de mi trabajo. A la Dra. Scaffardi por aceptar evaluar y corregir el trabajo final. A mis compañeros de grupo Chino, Juan, Pablo, Facu, Luis por generar un ambiente cómodo y muy agradable para trabajar y porque he aprendido (y me he divertido) mucho trabajando y discutiendo con ustedes. También quiero agradecer a mis (otras) colegas de la facultad, porque al estar junto a ellos he terminado por aprender cosas que van mucho más allá de la plasmónica, especialmente a la Iome, al Claudio, Bachi, Manu, Jonás y Javi por ser unos hermosos amigos y hacer de tantas horas juntas un verdadero placer. Y a las personas que desde fuera de la institución me brindaron su cariño, apoyo y contención; a mi familia de mapaches, a mi novio y a mis amigos de la vida.

También quiero agradecer a las instituciones y entidades que dieron el marco para mi formación doctoral: Al estado argentino que sustenta la educación pública y gratuita. A la Universidad Nacional de Córdoba y la Facultad de Ciencias Químicas por más de diez años de formación como estudiante y como profesor. A CONICET por la beca y a FONCyT y CECyT por los subsidios en los proyectos que he participado.

Resumen

Esta tesis doctoral fué desarrollada íntegramente en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba, bajo la dirección del Dr. Eduardo A. Coronado. La misma es un compendio de estudios de distintas nanoestructuras plasmónicas que se caracterizan por estar compuestas por mas de un material, es decir son nanoestructuras híbridas o multicomponentes. Este hecho les confiere propiedades ópticas muy particulares, que son el foco de interés para diversas aplicaciones incluyendo las espectroscopías incrementadas, que constituyen uno de los tópicos mas relevantes en esta tesis. Los sistemas estudiados tienen distintas arquitecturas ya que se pretende estudiar la interacción de los distintos materiales que las componen en función de su morfología y la distancia (o contacto) entre sus bloques estructurantes, que son los parámetros que controlarán la respuesta óptica de campo cercano y lejano frente a la irradiación con luz a una dada frecuencia.

Los sistemas abordados en este trabajo de tesis simulan nanoestructuras plasmónicas que pueden ser obtenidas mediante el uso de métodos de la química coloidal y de litografía. Presentamos un modelado geométrico de cada sistema, en acuerdo con imágenes de microscopía de bibliografía experimental. La respuesta óptica de cada sistema abordado puede ser entendida mediante modelos analíticos o métodos de calculo numérico dependiendo de su geometría. En los casos estudiados con modelos analíticos nos centramos en describir la fotofísica de nuevos fenómenos emergentes de la interacción de los distintos componentes del sistema, en función de sus variables geométricas. En los demás sistemas el costo computacional de la solución numérica es alto, por lo que modelamos los resultados de experimentos puntuales de medidas de microscopía y espectroscopía.

Índice

Agradecimientos	VII
Resumen	IX
I Conceptos básicos sobre las interacciones plasmónicas	1
1. Introducción	3
1.1. Acerca de esta tesis	3
1.2. Historia de la plasmónica	4
1.3. El estado del arte en plasmónica	5
1.3.1. Interacción con medios de ganancia	6
1.3.2. Interacción entre metales	7
1.4. Bibliografía del capítulo	10
2. Fundamentos teóricos	15
2.1. Electrodinámica clásica	15
2.1.1. Ecuaciones de Maxwell en el vacío	15
2.1.2. Ecuaciones de Maxwell en la materia	16
2.1.3. Relaciones constitutivas	17
2.1.4. Campos con dependencia temporal armónica	18
2.1.5. Causalidad y relaciones de Kramers-Kronig	19
2.1.6. Propagación de una onda plana en un material	20
2.1.7. El índice de refracción	21
2.1.8. Vector de Poynting y absorción de la energía electromagnética	23
2.1.9. Dispersión de luz por una partícula	24
2.1.10. Condiciones de contorno	24
2.1.11. Extinción, absorción y dispersión de luz por una partícula	26
2.1.12. El campo lejano	27
2.2. Teorías clásicas de las constantes ópticas	29
2.2.1. El modelo de Lorentz	29
2.2.2. La permeabilidad magnética	31
2.2.3. Modelo de Drude	32
2.2.4. La frecuencia de plasma y plasmones volumétricos	33
2.2.5. Materiales reales	34
2.3. Bibliografía del capítulo	38
3. Metodología	39
3.1. Métodos empleados	39
3.1.1. La ecuación de Laplace	39
3.1.2. Una esfera en un campo constante	41

3.1.3.	La aproximación cuasi-estática	44
3.1.4.	Teoría de Mie	45
3.1.5.	Coefficientes y secciones eficaces	47
3.1.6.	Depolarización dinámica y decaimiento radiativo	49
3.1.7.	Condiciones extra de contorno: esferas concéntricas	49
3.1.8.	Solución de Mie generalizada a múltiples partículas (GMM).	51
3.1.9.	Aproximación de dipolos discretos (DDA)	55
3.2.	Relación entre campos cercanos y lejanos	57
3.2.1.	En el límite cuasiestático	58
3.2.2.	En la aproximación de dipolos discretos-DDA	59
3.2.3.	En la teoría de Mie generalizada	59
3.2.4.	Resonancias, máximos de campo y máximos Espectrales	60
3.3.	Bibliografía del capítulo	62
II	Resultados Teóricos y Computacionales	65
4.	Plasmónica con medios de ganancia	67
4.1.	Interacciones plasmónicas con medios activos	67
4.2.	Nanoesferas núcleo-coraza en la teoría de Mie	68
4.2.1.	El sistema estudiado	70
4.2.2.	Comportamiento general	71
4.2.3.	Ganancias dependientes de la longitud de onda	73
4.2.4.	Efecto de la geometría del sistema	73
4.3.	Nanoesferas núcleo-coraza en el límite cuasiestático	78
4.3.1.	Efecto del tamaño en la compensación de pérdidas	79
4.3.2.	La condición de SPASER	80
4.3.3.	El colapso de los polos	81
4.4.	Conclusiones	82
4.5.	Bibliografía del capítulo	85
5.	Ferroplasmónica	87
5.1.	Interacciones ferroplasmónicas	87
5.2.	Nanoesferas plasmónicas y ferromagnéticas	88
5.3.	Dímeros de nanoesferas	91
5.3.1.	Homodímeros:	91
5.3.2.	Heterodímeros	96
5.4.	Nanoestructuras obtenidas por litografía	102
5.5.	Conclusiones	108
5.6.	Bibliografía del capítulo	109
III	Conclusiones generales	113
6.	Conclusiones generales	115
6.1.	Producción científica	117
IV	Apéndices	119
A.	Apéndice A. Monómeros	121
A.0.1.	Plata	122

A.0.2. Oro	123
A.0.3. Hierro	124
A.0.4. Cobalto	125
A.0.5. Níquel	126
B. Apéndice B. Homodímeros	127
B.0.1. Plata	127
B.0.2. Oro	129
B.0.3. Hierro	131
B.0.4. Cobalto	133
B.0.5. Níquel	135
C. Apéndice C. Heterodímeros	137
C.0.1. Plata-Hierro	138
C.0.2. Plata-Cobalto	143
C.0.3. Plata-Níquel	148
C.0.4. Oro-Hierro	153
C.0.5. Oro-Cobalto	156
C.0.6. Oro-Níquel	159

Parte I

Conceptos básicos sobre las interacciones plasmónicas

La primera parte de esta tesis presenta los conceptos básicos sobre la interacción de la luz con pequeñas partículas y estructuras. A grandes rasgos describe la fotofísica de las resonancias plasmónicas y la diversa gama de fenómenos que surgen de las interacciones de materiales plasmónicos con otros materiales.

Capítulo 1

Introducción

Aunque los efectos plasmónicos se conocen desde hace más de un siglo, la historia de las aplicaciones basadas en plasmones comenzó a principios de los años setenta^(1,2) Las interacciones de los plasmones son un tema de gran interés, tanto desde el punto de vista tecnológico, así como del científico. En esta sección se esboza la gran variedad de fenómenos físicos que se producen por interacciones de las resonancias de plasmones superficiales localizados con excitones moleculares, con otras nanoestructuras plasmónicas (en particular el efecto Fano) y con nanopartículas no plasmónicas, tales como la interacción recientemente informada con nanopartículas ferromagnéticas.

1.1. Acerca de esta tesis

A lo largo de este capítulo, se recorrerá brevemente la historia de la plasmónica, resaltando un par de tópicos actuales en el área. El lector debe tomar estas líneas como un marco referencial de este trabajo de tesis, sin embargo los tópicos relevantes para las discusiones que se abordarán se desarrollarán en detalle a lo largo de los próximos capítulos. Esta sección estará dedicada a esquematizar este trabajo de tesis y especificar de qué se trata. La tesis está dividida en dos grandes partes: la primera, que comienza con el presente capítulo, presenta las bases teóricas y matemáticas para la segunda, que es donde se mostrarán los resultados de las investigaciones realizadas en este trabajo.

La primera parte consta de tres capítulos. Después de esta introducción, se desarrolla un capítulo con las “Consideraciones teóricas”; en él se discutirá la fotofísica del problema de la dispersión de luz por partículas de distintos materiales, desde las ecuaciones de Maxwell. Hacia el final de dicho capítulo se presentará modelos sencillos de las propiedades ópticas de los materiales, que serán útiles para la comprensión microscópica de los fenómenos electromagnéticos, aunque se usarán valores experimentales de estas constantes a la hora de hacer los cálculos en sistemas realistas. El tercer capítulo de la primera parte se expondrá la metodología teórico-computacional con la que se abordarán los distintos sistemas investigados en la segunda parte. Se finalizará dicho capítulo con una discusión especulativa, basada en las ecuaciones necesarias para describir los distintos fenómenos electromagnéticos, acerca de la relación entre las señales espectrales y el incremento de campo en las cercanías de una NE plasmónica. Este punto es crucial, ya que permite deducir a qué longitud de onda de excitación se hallan los mayores campos en la NE, cuya magnitud determinará sus capacidades para el sensado y las demás aplicaciones posibles de cada sistema en particular.

La segunda parte consta de dos capítulos que resumen las contribuciones de este trabajo de tesis al campo de la plasmónica, que se introducirán brevemente en este capítulo en las secciones 1.3.1 y 1.3.2. En el capítulo 5 se abordarán las interacciones de Fano en sistemas ferro-plasmónicos compuestos por metales nobles y ferromagnéticos. En este capítulo se describirán los efectos y la magnitud de estas interacciones en función de la distancia o contacto entre los metales. Y en el capítulo 4 se considerará el caso de nanopartículas esféricas núcleo-coraza, donde el núcleo simula un medio activo, compuesto de sílica dopada con un fluorescente, y la coraza es de oro. Este sistema es importante, porque puede actuar como amplificador óptico o como fuente láser de radiación.

1.2. Historia de la plasmónica



Figura 1.1: Mosaico elaborado con piezas de vidrio dopado con metales.

Las nanoestructuras metálicas, mucho antes de que los científicos se abocaran a estudiar sus propiedades ópticas, fueron empleadas por artistas para obtener colores brillantes en diversos objetos de vidrio, como el mosaico mostrado en la figura 1.1, y en la tinción de las ventanas de las iglesias. Uno de los ejemplos más famosos es la copa de Licurgo, que se remonta al imperio Bizantino (siglo IV). Algunos de los primeros estudios científicos en los que se observaron efectos plasmónicos se remontan a principios del siglo XX. En el año 1902 el Profesor Robert W. Wood observa rasgos inexplicables en mediciones de reflexión óptica en rejillas metálicas⁽³⁾. Casi contemporáneamente, en 1904, Maxwell Garnett describe los colores brillantes observados en vidrios dopados con metales⁽⁴⁾ utilizando la entonces recientemente desarrollada teoría de Drude de metales, y las propiedades electromagnéticas de las esferas pequeñas como las derivadas por Lord Rayleigh. En un esfuerzo por desarrollar una mayor comprensión, en 1908 Gustav Mie desarrolla su ahora ampliamente utilizada teoría de la dispersión de la luz por partículas esféricas.

Unos cincuenta años después, en 1956, David Pines describe teóricamente las pérdidas de energía características experimentadas por electrones acelerados en metales⁽⁵⁾, y atribuye estas pérdidas a las oscilaciones colectivas de los electrones libres en el metal. En analogía con trabajos anteriores sobre las oscilaciones del plasma en descargas de gas, llama a estas oscilaciones “plasmones”. En 1957 Rufus Ritchie publica un estudio sobre pérdidas de energía de electrones en películas delgadas⁽⁶⁾, en el cual se muestra que los modos de plasmón pueden existir cerca de la superficie de los metales. Este estudio representa la primera descripción teórica de los plasmones de superficie. Coincidentemente, un año más tarde John Joseph Hopfield introduce el término “polaritón” para la oscilación acoplada de electrones ligados y la luz en el interior de medios transparentes⁽⁷⁾. En 1968, casi setenta años después de las observaciones de Wood, Ritchie y colaboradores describen el comportamiento anómalo en las rejillas de metal en términos de resonancias de plasmón de superficie excitadas de las rejillas⁽⁸⁾.

Un gran avance en el estudio de los plasmones de superficie se hace en 1968 cuando Andreas Otto, así como Erich Kretschmann y Heinz Raether presentan métodos para la excitación óptica de plasmones de superficie en películas metálicas⁽⁹⁾. Actualmente las propiedades de los plasmones de superficie son bien conocidas; sin embargo, una comprensión completa de las propiedades ópticas de las nanopartículas (NPs) metálicas aún no se ha logrado. En 1970, más de sesenta años después del trabajo de Garnett sobre los colores de los vidrios dopados con metal, Uwe Kreibig y Peter Zacharias realizan un estudio en el que comparan la respuesta electrónica y óptica de Nps de oro y plata⁽¹⁰⁾. En su trabajo, por primera vez, describen las propiedades de las NPs metálicas

en términos de plasmones superficiales. Conforme el campo de la plasmónica continúa desarrollándose, la importancia del acoplamiento entre los electrones oscilantes y el campo electromagnético se vuelven más evidentes, Stephen Cunningham y sus colegas introducen el término plasmón-polaritón de superficie (del inglés: surface plasmon-polariton, SPP) en 1974⁽¹¹⁾. Otro descubrimiento importante en el área de la óptica de los metales ocurre en ese mismo año, cuando Martin Fleischmann y compañeros de trabajo observan una anómala intensidad de dispersión Raman de moléculas de piridina, que es un intercambio de energía entre los fotones y las vibraciones moleculares, en las proximidades de plata rugosa⁽¹²⁾. Esta intensidad es mucho mayor a la de las moléculas en solución, los autores de dicho trabajo atribuyeron esta fuerte dispersión a un efecto de concentración de las moléculas adsorbidas. En 1977, dos grupos observaron de forma independiente que la concentración de especies dispersoras no podía explicar la señal mejorada y cada uno propuso un mecanismo para el incremento observado. Jeanmaire y Van Duyne⁽¹³⁾ propusieron un efecto electromagnético, mientras que Albrecht y Creighton⁽¹⁴⁾ propusieron un efecto de transferencia de carga. Sus teorías siguen siendo aceptadas para explicar este efecto que hoy se conoce como SERS (del inglés: Surface Enhanced Raman Scattering, dispersión Raman incrementada por superficies) y se atribuye a la presencia de plasmones superficiales. Todos estos descubrimientos han preparado el escenario para el actual desarrollo de los plasmones de superficie en Nanofotónica.

1.3. El estado del arte en plasmónica

Uno de los fenómenos más notables que suceden en los metales con dimensiones en la nanoescala irradiados con longitudes de onda ópticas es la aparición de la llamada resonancia de plasmón superficial localizada (LSPR), que es la excitación electrónica colectiva de los electrones de conducción en respuesta a un campo electromagnético aplicado, junto con un gran confinamiento de los campos electromagnéticos, que se puede lograr mediante la iluminación de estas nanoestructuras (NE) en longitudes de onda adecuadas⁽¹⁵⁾. Este fenómeno ha dado lugar a un campo de rápido desarrollo en nano-óptica llamado plasmónica. La capacidad extrema de sintonización del LSPR para NE de metales nobles, especialmente las hechas de plata y oro, frente a cambios sutiles en tamaño, forma, y el medio ambiente dieléctrico hacen que estas NEs plasmónicas sean adecuadas para una gran variedad de aplicaciones. Esta versatilidad se ve reflejada en logros tales como: la obtención de imágenes por debajo del límite de difracción de la luz⁽¹⁶⁻¹⁹⁾, dispositivos tales como filtros plasmónicos sintonizables, guías de ondas y materiales con propiedades ópticas novedosas^(20,21). Estas pequeñas estructuras han abierto grandes oportunidades para el desarrollo de sensores y la química analítica, gracias a las espectroscopías incrementadas por plasmones superficiales, como SERS⁽²²⁻²⁵⁾, espectroscopía Raman incrementada por una punta (del inglés Tip Enhanced Raman Spectroscopy, TERS)⁽²⁶⁻²⁹⁾ y fluorescencia incrementada por un metal (del inglés Metal Enhanced Fluorescence MEF). Estos nuevos fenómenos característicos de las interacciones de plasmones superficiales con las entidades mencionadas son fenómenos dependientes de la magnitud del campo cercano a la NE, este hecho fija un claro objetivo: optimizar y aumentar tanto como sea posible la magnitud del campo evanescente generado alrededor de sus superficies⁽³⁰⁾. Incluso se ha logrado la detección ultrasensible de moléculas y de moléculas individuales^(22,31,32), así como en la obtención de efectos ópticos no lineales como SHG (del inglés Second Harmonic Generation, generación de segundo armónico)⁽³³⁻³⁵⁾.

Gracias al creciente interés en estas aplicaciones, una plétora de nuevos fenómenos han surgido de las interacciones de estas nanoestructuras plasmónicas con diferentes entidades químicas o nanomateriales tales como moléculas (plasmónica molecular),⁽³⁶⁾ moléculas fotoactivas o semiconductores (excitones)⁽³⁷⁾, otras NPs plasmónicas,^(38,39) y no plasmónicas⁽⁴⁰⁾.

Además, han surgido en la última década⁽⁴¹⁾ una variedad de métodos de la electrodinámica y mecanocuánticos para describir las interacciones de plasmones, varios métodos para fabricar nanoestructuras plasmónicas de diferentes arquitecturas con el control a escala nanométrica⁽⁴²⁾ y técnicas más rigurosas y precisas para la caracterización de la morfología y la respuesta óptica. Los métodos de síntesis de nanoestructuras se pueden clasificar en métodos “top down” (de arriba a

abajo), donde a partir de una estructura macroscópica se obtiene una nanométrica, y en métodos “bottom up” (de abajo a arriba), donde a partir de soluciones se obtienen suspensiones de las nanoestructuras. Estos desarrollos ahora no sólo son capaces de dar una correlación uno a uno entre la respuesta óptica de una entidad de una sola nanoestructura y su morfología, sino también permiten una comparación directa con la teoría y, en algunos casos, dar resultados inesperados que permiten el desarrollo de modelos teóricos más realistas para la interpretación física exacta de las mediciones ópticas.

Un ejemplo reciente que combina caracterización morfológica precisa con la dispersión de Rayleigh y microscopía Raman en el nivel de una sola nanopartícula (NP) es el uso de la tomografía de electrones para reconstruir la forma precisa de una NP de Au junto con las mediciones utilizando espectroscopia óptica de campo oscuro y la dispersión Raman de las moléculas sonda adsorbidas en la superficie de la NP⁽⁴³⁾. Esta reconstrucción morfológica junto con un modelo electrodinámico adecuado capaz de capturar los detalles de la morfología de la NP y su interacción con el sustrato, han demostrado ser capaces de dar una correlación cuantitativa entre la teoría, la respuesta experimental de la dispersión de Rayleigh y el incremento de campo cercano de la señal Raman que sucede alrededor de la superficie de la NP. El uso de la espectroscopia de pérdida de energía de electrones (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS), combinado con el microscopio de efecto túnel, constituye una herramienta poderosa para investigar plasmones de superficie. Esta técnica proporciona un mapa del campo electromagnético cerca de la NP en torno a un metal.

También se han hecho progresos considerables recientemente para mejorar las capacidades de TERS hacia la detección de moléculas individuales. El mayor beneficio de la espectroscopia de una sola molécula y de una sola partícula es la capacidad de desentrañar propiedades que se promedian sobre eventos que se producen de forma simultánea. Por lo tanto, la espectroscopia de una sola molécula y de una sola partícula permiten la observación de las propiedades físicas de las poblaciones pequeñas, que están enmascaradas en experimentos de grandes conjuntos. Por ejemplo, la detección de una sola molécula es importante en el campo de la plasmónica para caracterizar las zonas de máximo incremento de campo y comprender los ultra-altos incrementos observados con las técnicas de incrementos por superficie. Los estudios de una sola molécula también pueden contribuir a la comprensión de los catalizadores químicos para permitir la ingeniería de nuevos catalizadores altamente eficientes, que son importantes para la ciencia de materiales y la sustentabilidad ambiental. Los experimentos de una sola partícula permiten exámenes cuantitativos de la relación entre la estructura de la NP con sus propiedades ópticas y pueden establecer las reglas para un diseño predictivo de estas nanoestructuras. Además, en la biología, la eliminación del promedio de conjunto permite una mayor comprensión de los procesos celulares, tales como la catálisis enzimática y estudios conformacionales.

El acoplamiento de LSPR y excitones moleculares es otro campo importante en el que nuevos estados ópticos híbridos se pueden desarrollar^(44,45). La naturaleza de estos modos no es ni plasmónica ni excitónica, más bien, es una forma de comportamiento colectivo, como un nuevo modo de oscilación⁽⁴⁴⁾. Estos nanomateriales híbridos tienen la capacidad de localizar la luz con características de coherencia que pueden ser más estrechas que las de los sistemas plasmónicos puros, debido a la presencia de los excitones que tienen anchos de banda de un orden de magnitud más estrecho que los LSPRs⁽⁴⁵⁾. La respuesta ultrarrápida de plasmones y excitones (del orden de varios femtosegundos) facilita la modulación de este nuevo estado híbrido en una escala de tiempo muy rápido⁽⁴⁶⁾. La combinación de estos procesos ultrarrápidos con el campo cercano altamente confinado en este material híbrido hace posible una notable alteración del proceso de redistribución de energía, así como un control eficiente del tiempo de vida del excitón. Una variedad de aplicaciones en este campo están en curso, tales como lograr el control por plasmones de reacciones fotoquímicas, detección y ganancia óptica.

1.3.1. Interacción con medios de ganancia

Se ha demostrado recientemente que la incorporación de medios activos, es decir medios en los que se produce emisión estimulada de radiación, a una nanoestructura (NE) plasmónica da lugar a

un conjunto nuevo de posibilidades y oportunidades. De este modo, el comportamiento óptico en tales sistemas puede mejorar considerablemente el rendimiento de dispositivos plasmónicos.

Por otro lado, estos sistemas híbridos pueden generar fenómenos ópticos nuevos, como la generación del denominado SPASER (del inglés: Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation, amplificación del plasmón superficial por emisión estimulada de radiación) las cuales son fuentes nanométricas de campos evanescentes y propagantes con una gran capacidad para sintonizar su longitud de onda⁽⁴⁷⁾. La figura 1.2 esquematiza el mecanismo de acción SPASER para una nano-coraza de plata acoplada a dos monocapas de puntos cuánticos. La radiación externa excita una transición en pares de electrón-hueco (e-h pairs) (flecha negra vertical). Los pares e-h se relajan a niveles excitónicos (flecha verde). El excitón se recombina y su energía se transfiere no radiativamente a la excitación plasmónica de la nanopartícula metálica (nano-coraza) a través de transiciones resonantes acopladas (flechas rojas). De esta forma se logra transferir una parte de la radiación incidente a la LSPR, aumentando considerablemente su eficiencia.

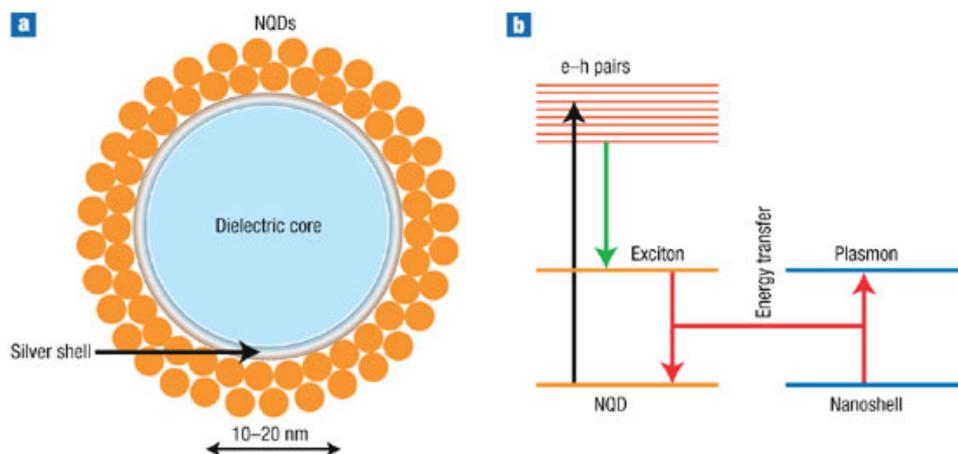


Figura 1.2: Figura tomada de la bibliografía⁽⁴⁸⁾ - El mecanismo de la acción SPASER. **a)** Esquema de un SPASER hecho de una nano-coraza de plata (en inglés silver shell o nanoshell) sobre un núcleo dieléctrico (dielectric core) con un radio de 10-20 nm, y rodeado por dos monocapas densas de puntos cuánticos nanocristalinos (en inglés nanocrystal quantum dots, NQDs). **b)**, Esquema de niveles y transiciones en un SPASER.

Existen estudios teóricos de estos fenómenos en sistemas diferentes como las semi-corazas⁽⁴⁹⁾, multi-corazas⁽⁵⁰⁾, arreglos en forma de 'V'⁽⁵¹⁾, nanovarillas núcleo-coraza⁽⁵²⁾, nanotubos y sus dímeros⁽⁵³⁾, cadenas de nanopartículas^(54,55), dímeros formados por un emisor acoplado a una nanopartícula metálica⁽⁵⁶⁾, como en en meta-materiales⁽⁵⁷⁻⁶⁰⁾. También pueden ser encontrados algunos ejemplos de trabajo experimental en varios sistemas como núcleo-coraza de sílica-oro⁽⁶¹⁾, núcleo de oro coraza de sílica⁽⁶²⁾, núcleo de oro coraza de silicato de sodio⁽⁶³⁾, mesocápsulas⁽⁶⁴⁾, agregados de plata en medios activos⁽⁶⁵⁾ o incluso un meta-materiales⁽⁶⁶⁾.

Desde el punto de vista teórico, la selección y el diseño de sistemas que permitan observar esta clase de comportamiento constituye un tema de importancia primordial. Aún así, la mayoría de los estudios anteriores en este tema se han centrado ya sea en sistemas pequeños, donde se pueden obtener expresiones analíticas sencillas^(54-56,67,68), o en sistemas donde los cálculos numéricos son muy costosos y no se pueden efectuar variaciones sistemáticas de la geometría del sistema^(49,51-53,57-60,69). Recientemente, Arnold et. al. han estudiado el mínimo umbral de emisión que produce el fenómeno SPASER para NP núcleo-corazas esféricas, incluyendo efectos de retardo⁽⁷⁰⁾.

1.3.2. Interacción entre metales

Los ejemplos más conocidos de interacciones de plasmones son las interacciones de dos nanoestructuras del mismo metal, un fenómeno que da lugar a nuevos modos plasmónicos híbridos⁽⁷¹⁾. Quizás uno de los fenómenos más interesante es el efecto Fano que puede ser producido a

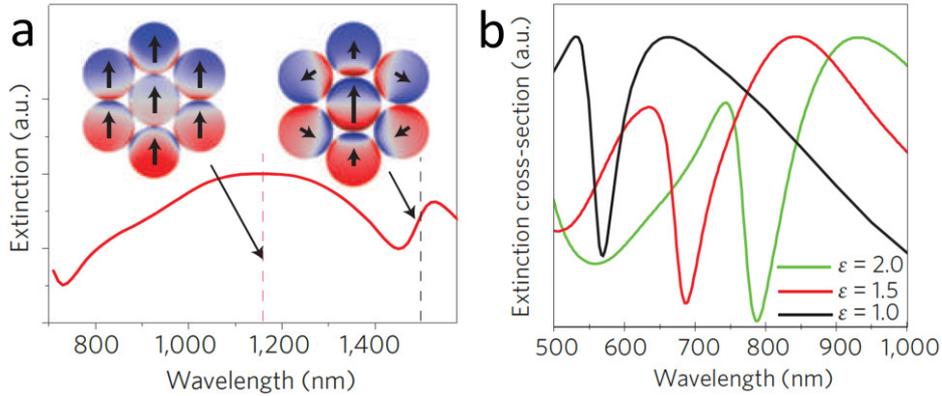


Figura 1.3: Figura tomada de la bibliografía⁽⁷⁵⁾ - **a)** amplitudes dipolares calculadas de los modos plasmonicos colectivos enlazante y antienlazante en un heptámero de oro. **b)** Efecto del medio dieléctrico que rodea a un heptámero de nanoesferas de plata en el espectro de extinción.

partir de la interferencia entre los modos super-radiante y sub-radiante o de la interacción de los modos brillantes y oscuros⁽⁷²⁾. Las resonancias Fano también se han reportado en nanoestructuras de múltiples capas, en cavidades, así como en heterodímeros de metales nobles^(39,73). Una de las primeras predicciones teóricas de resonancias de Fano producidas por acoplamiento de plasmones superficiales localizadas fue en sistemas compuestos por arreglos de bloques de tipo dolmen y en cavidades no concéntricas de discos⁽⁷⁴⁾. Un tipo interesante de nanoestructura que puede mostrar una resonancia aguda de Fano son los grupos de NP plasmónicas (oligómeros). Estos oligómeros presentan modos de plasmones superficiales, que son combinaciones lineales de cada NP constituyente, siempre que la separación entre partículas es suficientemente pequeña. La teoría de grupos es una herramienta importante en el análisis de la respuesta óptica de oligómeros simétricos mediante la clasificación de cada combinación lineal de los modos. Un ejemplo representativo de esto es el heptámero simétrico, formado por una NP central rodeada por seis NPs⁽⁷⁵⁾ satélite idénticas. Usando argumentos de simetría se deduce que el modo colectivo de plasmón hibridado es el resultado de la interacción del plasmón de la NP central con los plasmones colectivos de la estructura de anillo de seis partículas. Dos casos pueden ser analizados aquí: el modo enlazante y el modo antienlazante. En el modo enlazante, el modo dipolar de la NP central es casi igual al modo colectivo anillo, dando lugar a plasmones dipolares de las NPs individuales oscilando en fase a lo largo de la dirección de polarización del campo incidente (Figura 1.3a). Este modo es super-radiante y por lo tanto presenta un fuerte amortiguamiento radiativo y se ensancha en un continuo. En el modo antienlazante, el plasmón dipolar de la NP central oscila fuera de fase con respecto al modo dipolar de los Nps circundantes en el anillo. Por lo tanto, el momento dipolar neto de este modo es casi cero y resulta en un modo de plasmón de baja radiación (sub-radiante o antienlazante) que induce una resonancia Fano aguda cuando se acopla al casi continuo de un modo de alta radiación (superradiante o enlazante)⁽⁷⁵⁾.

Una manera práctica de medir la sensibilidad de las resonancias de plasmones a los cambios en el índice de refracción es el corrimiento inducido en los espectros de los plasmones por unidad de cambio en el índice de refracción. El potencial de la resonancia de Fano para ser utilizado como un sensor plasmónico se evidencia por los grandes y claramente discernibles cambios espectrales producidos frente a un cambio el medio externo, donde se puede obtener grandes corrimientos (Figura 1.3b). Las resonancias de Fano derivadas de la interferencia entre un modo no radiante y un continuo de ondas electromagnéticas de radiación también son capaces de confinar la luz de manera eficiente y se caracterizan por tener la dispersión más pronunciada que las resonancias de plasmón convencionales, lo que los hace prometedores para la detección bioquímica en la nanoescala⁽⁷⁶⁾, para ser usados como interruptores y para aplicaciones de generación de láser.

Sachan et al.⁽⁴⁰⁾ informó un nuevo fenómeno intrigante que surge de la interacción de una

nanoestructura ferromagnética con una de un metal noble: la emergencia de una nueva resonancia, denominada ferroplasmón, una resonancia de plasmón de superficie fuerte y localizada en el rango visible. Las razones dadas por los autores, para un nuevo nombre son: 1) estos plasmones aparecen en energías dentro del rango visible, con grandes intensidades de dispersión y anchos de banda muy estrechos que no están presentes en NPs ferromagnéticas y 2) este fenómeno es diferente de los efectos magnetoplasmónicas en ferromagnetos, que surgen como consecuencia de la rotación de Kerr.

Desde el punto de vista tecnológico, se podrían prever varias aplicaciones potenciales que utilicen materiales ferroplasmónicos. Uno de ellos es en el campo del almacenamiento de datos magnéticos. Los dispositivos actuales de disco duro (HDD) con capacidades de varios terabits de información tienen celdas de almacenamiento de datos con dimensiones de alrededor de 100 nm x 100 nm. La reducción de los tamaños de grano de los materiales magnéticos para reducir la celda de bit podría aumentar las capacidades de los discos duros actuales; un problema, sin embargo, es que el almacenamiento de materiales con tamaño de grano por debajo de un cierto valor se vuelve inestable y su magnetización puede cambiar arbitrariamente debido a efectos térmicos⁽⁷⁷⁾. Mediante la aplicación de una combinación del calentamiento plasmónico inducido por la luz con nanoislas de Co ferromagnéticos, las limitaciones impuestas por el tamaño del grano pueden ser superadas como se ha demostrado recientemente por Stype et al. quien desarrolló un dispositivo de grabado magnético a $1,5 \text{ Pbm}^{-2}$ usando un antena plasmónica integrada⁽⁷⁸⁾.

1.4. Bibliografía del capítulo

- [1] H. Joerg *et al.*, “Plasmonics: surfing the wave,” *Nature*, vol. 461, p. 720, 2009.
- [2] M. L. Brongersma and P. G. Kik, *Surface plasmon nanophotonics*. Springer, 2007.
- [3] R. Wood, “Xlii. on a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 4, p. 396, 1902.
- [4] J. M. Garnett, “Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions. ii,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, p. 237, 1906.
- [5] D. Pines, “Collective energy losses in solids,” *Reviews of modern physics*, vol. 28, p. 184, 1956.
- [6] R. Ritchie, “Plasma losses by fast electrons in thin films,” *Physical Review*, vol. 106, p. 874, 1957.
- [7] J. Hopfield, “Theory of the contribution of excitons to the complex dielectric constant of crystals,” *Physical Review*, vol. 112, p. 1555, 1958.
- [8] R. Ritchie, E. Arakawa, J. Cowan, and R. Hamm, “Surface-plasmon resonance effect in grating diffraction,” *Physical Review Letters*, vol. 21, p. 1530, 1968.
- [9] A. Otto, “Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 216, p. 398, 1968.
- [10] U. Kreibig and P. Zacharias, “Surface plasma resonances in small spherical silver and gold particles,” *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei*, vol. 231, p. 128, 1970.
- [11] S. Cunningham, A. Maradudin, and R. Wallis, “Effect of a charge layer on the surface-plasmon-polariton dispersion curve,” *Physical Review B*, vol. 10, p. 3342, 1974.
- [12] M. Fleischmann, P. J. Hendra, and A. J. McQuillan, “Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode,” *Chemical Physics Letters*, vol. 26, p. 163, 1974.
- [13] D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne, “Surface raman spectroelectrochemistry: Part i. heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode,” *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 84, p. 1, 1977.
- [14] M. G. Albrecht and J. A. Creighton, “Anomalously intense raman spectra of pyridine at a silver electrode,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, p. 5215, 1977.
- [15] K. L. Kelly, E. A. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, p. 668, 2003.
- [16] L. Wu and B. M. Reinhard *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, p. 3884, 2014.
- [17] H. Cang, A. Salandrino, Y. Wang, and X. Zhang *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 1, 2015.
- [18] I. I. Smolyaninov *HFSP J*, vol. 2, p. 129, 2008.
- [19] N. Esteves-López, H. M. Pastawski, and R. A. Bustos-Marín *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 27, p. 125301, 2015.
- [20] M. Kim and J. Rho *Nano Convergence*, vol. 2, p. 22, 2015.

-
- [21] A. Boltasseva and H. a. Atwater *Science*, vol. 331, p. 290, jan 2011.
- [22] E. J. Blackie, E. C. L. Ru, and P. G. Etchegoin *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, p. 14466, 2009.
- [23] N. L. Gruenke, M. F. Cardinal, M. O. McAnally, R. R. Frontiera, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, p. 2263, 2016.
- [24] K. A. Stoerzinger, J. Y. Lin, and T. W. Odom *Chem. Sci.*, vol. 2, p. 1435, 2011.
- [25] E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, and P. G. Etchegoin *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, p. 13794, sep 2007.
- [26] M. D. Sonntag, E. A. Pozzi, N. Jiang, M. C. Hersam, and R. P. Van Duyne *J. Chem. Phys. Lett.*, vol. 5, p. 3125, 2014.
- [27] R. Beams, L. G. Cançado, A. Jorio, A. N. Vamivakas, and L. Novotny *Nanotechnology*, vol. 26, p. 175702, 2015.
- [28] C. Chen, N. Hayazawa, and S. Kawata *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 1, feb 2014.
- [29] M. D. Sonntag, E. A. Pozzi, N. Jiang, M. C. Hersam, and R. P. V. Duyne *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, p. 3125, 2014.
- [30] A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, and A. A. Maradudin *Phys. Rep.*, vol. 408, p. 131, 2005.
- [31] E. A. Pozzi, A. B. Zrimsek, C. M. Lethiec, G. C. Schatz, M. C. Hersam, and R. P. V. Duyne *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, p. 21116, 2015.
- [32] S. Nie *Science*, vol. 275, p. 1102, 1997.
- [33] K. B. Eisenthal *Chem. Rev.*, vol. 106, p. 1462, 2006.
- [34] W. Fan, S. Zhang, N. C. Panoiu, A. Abdenour, S. Krishna, R. M. Osgood, K. J. Malloy, and S. R. J. Brueck *Nano Lett.*, vol. 6, p. 1027, 2006.
- [35] S. Kim, J. Jin, Y.-J. Kim, I.-y. Park, Y. Kim, and S.-w. Kim *Nature*, vol. 453, p. 757, jun 2008.
- [36] M. D. Sonntag, J. M. Klingsporn, A. B. Zrimsek, B. Sharma, L. K. Ruvuna, and R. P. Van Duyne *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, p. 1230, 2014.
- [37] G. P. Wiederrecht, G. A. Wurtz, and A. Bouhelier *Chem. Phys. Lett.*, vol. 461, p. 171, 2008.
- [38] R. Taylor, T. Lee, O. A. Scherman, R. Esteban, J. Aizpurua, F. M. Huang, J. J. Baumberg, and S. Mahajan *ACS Nano*, vol. 5, p. 3878, 2011.
- [39] E. R. Encina and E. A. Coronado *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, p. 16278, 2010.
- [40] R. Sachan, A. Malasi, J. Ge, S. Yadavali, H. Krishna, A. Gangopadhyay, H. Garcia, G. Duscher, and Kalyanaraman *ACS Nano*, vol. 8, p. 9790, 2014.
- [41] K. J. Batenburg, S. Bals, J. Sijbers, C. Kubel, P. A. Midgley, J. C. Hernandez, U. Kaiser, E. R. Encina, Coronado, and G. VanTendeloo *Ultramicroscopy*, vol. 109, p. 730, 2009.
- [42] P. Zhao, N. Li, and D. Astruc *Coord. Chem. Rev.*, vol. 257, p. 638, 2013.
- [43] E. M. Perassi, C. Hrelescu, A. Wisnet, M. Doblinger, C. Scheu, F. Jackel, E. A. Coronado, and J. Feldmann *ACS Nano*, vol. 8, p. 4395, 2014.
- [44] G. A. Wurtz, P. R. Evans, W. Hendren, R. Atkinson, W. Dickson, R. J. Pollard, and A. V. Zayats *Nano Lett.*, vol. 7, p. 1297, 2007.

-
- [45] N. T. Fofang, T.-H. Park, O. Neumann, N. A. Mirin, P. Nordlander, and N. J. Halas *Nano Lett.*, vol. 8, p. 3481, 2008.
- [46] S. Balci, C. Kocabas, B. Kucukoz, A. Karatay, E. Akhuseyin, H. G. Yaglioglu, and A. Elmalı *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, p. 051105, 2014.
- [47] M. I. Stockman *J. Opt.*, p. 1, 2009.
- [48] M. I. Stockman, “Spasers explained,” *Nature Photonics*, vol. 2, p. 327, 2008.
- [49] N. Arnold, B. Ding, C. Hrelescu, and T. a. Klar *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 4, p. 974, 2013.
- [50] J. a. Gordon and R. W. Ziolkowski *Opt. Express*, vol. 15, no. 5, p. 2622, 2007.
- [51] D. J. Bergman and M. I. Stockman *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, p. 027402, 2003.
- [52] S.-Y. Liu, J. Li, F. Zhou, L. Gan, and Z.-Y. Li *Opt. Lett.*, vol. 36, p. 1296, 2011.
- [53] H. Yu, S. Jiang, and D. Wu *J. Appl. Phys.*, vol. 117, p. 153101, 2015.
- [54] I. L. Rasskazov, S. V. Karpov, and V. a. Markel *Opt. Lett.*, vol. 38, p. 4743, 2013.
- [55] D. S. Citrin *Opt. Lett.*, vol. 31, p. 98, 2006.
- [56] B. S. Nugroho, V. A. Malyshev, and J. Knoester *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 1, 2015.
- [57] a. Fang, T. Koschny, M. Wegener, and C. M. Soukoulis *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, vol. 79, p. 8, 2009.
- [58] J. M. Hamm, S. Wuestner, K. L. Tsakmakidis, and O. Hess *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, p. 1, 2011.
- [59] S. Wuestner, A. Pusch, K. L. Tsakmakidis, J. M. Hamm, and O. Hess *Phil. Trans. R. Soc. A*, vol. 369, p. 3525, 2011.
- [60] S. Wuestner, A. Pusch, K. L. Tsakmakidis, J. M. Hamm, and O. Hess *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, p. 1, 2010.
- [61] a. De Luca, R. Dhama, a. R. Rashed, C. Coutant, S. Ravaine, P. Barois, M. Infusino, and G. Strangi *Appl. Phys. Lett*, vol. 104, 2014.
- [62] A. De Luca, M. Ferrie, S. Ravaine, M. La Deda, M. Infusino, A. R. Rashed, A. Veltri, A. Aradian, N. Scaramuzza, and G. Strangi *J. Mater. Chem.*, vol. 22, p. 8846, 2012.
- [63] M. a. Noginov, G. Zhu, a. M. Belgrave, R. Bakker, V. M. Shalaev, E. E. Narimanov, S. Stout, E. Herz, T. Suteewong, and U. Wiesner *Nature*, vol. 460, p. 1110, 2009.
- [64] M. Infusino, A. De Luca, A. Veltri, C. Vázquez-Vázquez, M. a. Correa-Duarte, R. Dhama, and G. Strangi *ACS Photonics*, vol. 1, p. 371, 2014.
- [65] M. a. Noginov, G. Zhu, M. Bahoura, J. Adegoke, C. Small, B. a. Ritzo, V. P. Drachev, and V. M. Shalaev *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, vol. 86, p. 455, 2007.
- [66] W. Zhou, M. Dridi, J. Y. Suh, C. H. Kim, D. T. Co, M. R. Wasielewski, G. C. Schatz, and T. W. Odom *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, p. 506, 2013.
- [67] R. A. Bustos-Marún, A. D. Dente, E. A. Coronado, and H. M. Pastawski *Plasmonics*, vol. 9, pp. 925–934, 2014.
- [68] N. M. Lawandy *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, p. 5040, 2004.
- [69] Z.-Y. Li and Y. Xia *Nano Lett.*, vol. 10, p. 243, 2010.

-
- [70] N. Arnold, C. Hrelescu, and T. Klar, “Minimal spaser threshold within electrodynamic framework: Shape, size and modes,” *Ann. Phys. (Berlin)*, vol. 528, p. 295, 2016.
- [71] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, and P. Nordlander *Science*, vol. 302, p. 419, 2003.
- [72] A. Lovera, B. Gallinet, P. Nordlander, and O. J. F. Martin *ACS Nano*, vol. 7, p. 4527, 2013.
- [73] E. R. Encina and E. A. Coronado *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, p. 15908, 2011.
- [74] F. Hao, Y. Sonnefraud, P. Van Dorpe, S. A. Maier, N. J. Halas, and P. Nordlander *Nano Lett.*, vol. 8, p. 3983, 2008.
- [75] B. Lukyanchuk, N. I. Zheludev, S. A. Maier, N. J. Halas, P. Nordlander, H. Giessen, and C. T. Chong *Nat. Mater.*, vol. 9, p. 707, 2010.
- [76] Y. Zhang, Y.-R. Zhen, O. Neumann, J. K. Day, P. Nordlander, and N. J. Halas *Nat. Comm.*, vol. 5, p. 4424, 2014.
- [77] D. O Connor and A. V. Zayats *Nat. Nanotech.*, vol. 5, p. 482, 2010.
- [78] B. C. Stipe, T. C. Strand, C. C. Poon, H. Balamane, T. D. Boone, J. A. Katine, J.-L. Li, V. Rawat, H. Nemoto, A. Hirotsune, and et al. *Nature Photon.*, vol. 4, p. 484, 2010.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

*Se dedicará este capítulo a introducir el aparato matemático y físico que será necesario para abordar el problema de describir la dispersión y absorción de luz por (nano)partículas. Para este propósito, es necesario combinar la electrodinámica clásica, para describir temporal y espacialmente los campos electromagnéticos, y la física del estado sólido, para introducir las propiedades ópticas de los materiales que constituyen la(s) partícula(s) y el medio en que se encuentra(n). Se comenzará por introducir las nociones básicas de electrodinámica y, hacia el final del capítulo, se presentarán algunas nociones de física del estado sólido que se necesitarán para abordar este problema. Para un tratamiento más exhaustivo, el lector se puede dirigir a los libros de texto *Electrodinámica* por Jackson (1975)⁽¹⁾ y de la física del estado sólido por Ashcroft y Mermin (1976)⁽²⁾. Solamente se introducirán los conceptos mínimos que serán necesarios para el desarrollo de esta tesis, así como la notación, los distintos supuestos y convenciones que son necesarias para este propósito. Para una lectura más específica sobre nano-óptica o plasmónica, se pueden consultar la bibliografía^(3,4).*

2.1. Electrodinámica clásica

La electrodinámica describe correctamente la evolución en el tiempo y en el espacio de los campos, en presencia de cargas, corrientes y cualquier tipo de materia. Sólo cuando la naturaleza cuántica del campo electromagnético juega un papel importante, este marco teórico tiene que ser modificado. Sin embargo, en el contexto de los sistemas que serán abordados en esta tesis, dicho tratamiento cuántico es innecesario. La teoría electrodinámica extendida incluye la interacción con la materia. A pesar de que describe correctamente la reacción de la materia a campos eléctricos y magnéticos, las propiedades ópticas del material se introducen como parámetros de entrada. Por lo tanto, la electrodinámica clásica es inherentemente correcta, ya que de todas los parámetros desconocidos, se incluyen en los parámetros dependientes del material. Estos parámetros del material no se explican en el contexto de la electrodinámica, sino que deben tomarse de datos experimentales o explicados por la teoría del estado sólido. Sólo una perspectiva microscópica sobre el origen de los valores de las propiedades ópticas de los materiales, da una idea de los procesos físicos “reales” de la interacción de luz con el material. Además, es importante destacar que cualquier cambio en las propiedades del material, inducido por los campos electromagnéticos, no puede ser explicado o predicho por la electrodinámica clásica. Así, importantes efectos ópticos, como la luminiscencia, son implícitamente excluidos si se consideran las propiedades del material independientes del tiempo y del campo.

2.1.1. Ecuaciones de Maxwell en el vacío

La teoría electrodinámica que desarrolló James Clerk Maxwell en el siglo XIX, describe el comportamiento del campo eléctrico \vec{E} y magnético \vec{H} en función del tiempo t y en cada punto en el espacio \vec{r} . Esta teoría es apropiada si el medio en el que están las cargas eléctricas y los polos magnéticos es el vacío. En este medio, la permitividad eléctrica es, en unidades del sistema internacional

SI, $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{12} F/m$ y la permeabilidad magnética es $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} H/m$. Estas constantes están relacionadas con la velocidad de la luz por:

$$\frac{1}{\varepsilon_0 \mu_0} \equiv c^2 \quad (2.1)$$

Esta relación permite trabajar en dos sistemas de unidades: el SI, que es poniendo las ecuaciones en términos de ε_0 y μ_0 , o en el gaussiano, que es en términos de c .

Las ecuaciones de Maxwell, consisten en cuatro leyes que vinculan una densidad de carga ρ y de corriente \vec{J} con el campo eléctrico \vec{E} y magnético \vec{H} . Estas ecuaciones se presentarán a continuación en su forma vectorial, pero se pueden escribir también en forma integral, utilizando el teorema de Green y de Stokes. Las ecuaciones de Maxwell en su forma vectorial y en unidades del SI son:

- Ley de Gauss para el campo eléctrico: “La presencia de cargas hace divergir el campo eléctrico”

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0}$$

- Ley de Gauss para el campo magnético: “No existen mono-polos magnéticos”

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0$$

- Ley de Faraday-Lenz: “Un cambio temporal en el campo magnético provoca un circulación del campo eléctrico”

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{H}}{\partial t}$$

- Ley de Ampère generalizada: “El movimiento de las cargas provoca un campo magnético”

$$\nabla \times \vec{H} = \mu_0 \vec{J} + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

También pueden encontrarse estas ecuaciones en términos del desplazamiento eléctrico \vec{D} y la inducción magnética \vec{B} , que para el caso del vacío son:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E}$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$$

2.1.2. Ecuaciones de Maxwell en la materia

Las ecuaciones de Maxwell fallan al describir los campos dentro de un medio material, porque la materia está constituida por cargas eléctricas elementales (con spines magnéticos) que reaccionan moviéndose, frente a la acción de los campos electromagnéticos. Estos componentes elementales están en una altísima cantidad en los volúmenes típicos de los sistemas que serán abordados, por lo tanto, la densidad de carga y de corriente, así como otras variables que se presentarán a continuación, serán tomadas como funciones continuas macroscópicas, que representan propiedades promedio, que surgen de la estadística sobre los eventos microscópicos de estas cargas y spines elementales. La respuesta macroscópica a la presencia de un campo eléctrico \vec{E} es una polarización por unidad de volumen \vec{P} . Si el material es magnético, presentará una magnetización macroscópica \vec{M} en respuesta a un campo magnético \vec{H} . \vec{P} y \vec{M} se pueden descomponer en dos términos aditivos: uno, que es el de la contribución del vacío y otro, que es la polarización \vec{P} y la magnetización \vec{M} promedio del material respectivamente. \vec{P} y \vec{M} son una respuesta de primer orden (dipolar) al campo, esta respuesta es suficiente para describir los campos macroscópicos siempre que las dimensiones del

sistema sean pequeñas respecto de la longitud de onda del campo con que se irradian; en caso contrario, hay que considerar órdenes superiores: cuadupolos, octupolos, etc.

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.2)$$

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M}$$

Con estas consideraciones, se pueden reescribir las ecuaciones de Maxwell para describir las propiedades electromagnéticas macroscópicas en un material macroscópico, sin carga neta como:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_{neta} = 0 \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J}_F + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

El subíndice F en la densidad de carga (y de corriente) indica que son cargas “libres” (del inglés free), sus contra-partes, “ligadas”, no llevarán subíndice. Se usarán estos términos para hacer notar que al aplicar una diferencia de potencial en algún medio, los portadores de cargas que lo constituyen pueden responder viajando a través del material, generando una corriente, o bien desplazarse de su posición de equilibrio, generando una polarización en el material.

2.1.3. Relaciones constitutivas

Este conjunto de ecuaciones se completa introduciendo cuatro nuevas relaciones que vinculan los campos de respuesta del material con constantes o parámetros que son intrínsecos del mismo y que se suponen independientes de la intensidad de los campos electromagnéticos, por lo que se denominan medios lineales. Suponiendo, además, que los materiales son homogéneos e isotrópicos, es decir: que sus propiedades no dependen de la posición ni de la orientación, se pueden plantear las siguientes relaciones constitutivas:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (2.4)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H}$$

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (2.5)$$

$$\vec{M} = \mu_0 \chi_m \vec{H}$$

$$\vec{J}_F = \sigma \vec{E}$$

Donde se han introducido los siguientes coeficientes fenomenológicos: susceptibilidad eléctrica χ_e , susceptibilidad magnética χ_m , la conductividad σ , la constante dieléctrica $\varepsilon = \varepsilon_0(1 + \chi_e)$, la permeabilidad magnética $\mu = \mu_0(1 + \chi_m)$. Estas ecuaciones, entonces, pueden interpretarse como que el campo eléctrico, al propagarse en un medio, genera una polarización en sus cargas ligadas proporcional a χ_e y una corriente en sus cargas libres proporcional a σ . En la siguiente sección, se verá que estos coeficientes son función de la frecuencia y, en la región espectral de interés, la

distinción entre cargas libres y ligadas se vuelve ambigua, por lo que se tendrá que redefinir χ_e y σ . Cuando se consideren materiales no-magnéticos, la susceptibilidad magnética será nula $\chi_m = 0$, por lo que la magnetización también será nula $\vec{M} = 0$ y la permeabilidad será en todos los casos igual a la del vacío $\mu = \mu_0$. Por conveniencia, entonces, sólo se notará como χ a la susceptibilidad eléctrica, abandonando el uso del subíndice.

2.1.4. Campos con dependencia temporal armónica

Para abordar la resolución de las ecuaciones de Maxwell en medios materiales, se supondrá que la fuente de excitación es armónica, ya que los campos no-armónicos pueden resolverse a partir de la solución armónica por síntesis de Fourier. Un campo armónico tiene la forma:

$$\vec{F} = \vec{A}\cos(\omega t) + \vec{B}\sin(\omega t)$$

Pero para simplificar el tratamiento matemático se usará la representación compleja $\vec{F} = \text{Re}\{\vec{F}_c\}$ donde se notará con el subíndice c para esta representación.

$$\vec{F}_c = \vec{C}e^{-i\omega t}$$

Donde $\vec{C} = \vec{A} + i\vec{B}$. De esta forma, las derivadas temporales se resuelven muy sencillamente ya que $\partial\vec{F}_c/\partial t = -i\omega\vec{F}_c$. Utilizar esta representación no modifica los resultados de las ecuaciones, ya que están constituidas por operaciones lineales. Si se considera un operador lineal \hat{L} puede demostrarse que:

$$\hat{L}\vec{F} = \hat{L}\text{Re}\{\vec{F}_c\} = \hat{L}\text{Re}\{\vec{F}_c^*\} = \text{Re}\{\hat{L}\vec{F}_c\}$$

donde se ha introducido la compleja conjugada del campo como $\vec{F}_c^* = \vec{C}^*e^{+i\omega t}$. Utilizando estas ecuaciones, se puede reescribir el conjunto de ecuaciones de Maxwell definitivo, con el que se va a trabajar en todos los casos:

$$\nabla \cdot \vec{E}_c = 0 \quad (2.6)$$

$$\nabla \cdot \vec{H}_c = 0 \quad (2.7)$$

$$\nabla \times \vec{E}_c = i\omega\mu\vec{H}_c \quad (2.8)$$

$$\nabla \times \vec{H}_c = -i\omega \left[\varepsilon_0(1 + \chi) + i\frac{\sigma}{\omega} \right] \vec{E}_c \quad (2.9)$$

En este punto se puede encontrar cierta ambigüedad en la literatura, debido a las distintas formas de definir χ y σ , de los cuales aún no se ha discutido si son reales o complejos, ya que el tratamiento dado permite trabajar con campos reales o complejos. Sin embargo se ha mencionado que son funciones de la frecuencia, esto es porque al haber un cambio en el campo eléctrico, las cargas (libres o ligadas) van a tener una respuesta a ese cambio con una dada inercia, ya que tienen una masa y no pueden adquirir cualquier velocidad. Al aplicar un campo oscilante, la respuesta más se demorará al aumentar la frecuencia con que cambia el campo, por lo que habrá una diferencia de fase cada vez mayor entre el campo eléctrico y la polarización o la corriente. Para considerar esta diferencia de fase en cada respuesta hay autores que consideran que ambas cantidades son complejas. Por lo tanto, deben tratar con las partes real e imaginaria de cada coeficiente, pudiendo distinguir entre cargas libres y ligadas. De esta manera, la ecuación 2.9 va a mezclar estas cuatro cantidades, quedando el segundo miembro como $[(\varepsilon_0 + \varepsilon_0\chi_r - \sigma_i/\omega) + i(\varepsilon_0\chi_r + \sigma_r/\omega)](i\omega\vec{E}_c)$. Sin embargo, para simplificar la cantidad de variables se asumió que hasta ahora χ y σ son números reales, como surgiría al trabajar con campos reales (senos y cosenos por ejemplo). De esta forma,

se puede simplificar la ecuación 2.9, solamente redefiniendo ε como un número complejo cuya parte imaginaria es σ/ω . De tal manera, ya no se distinguirá entre cargas libres o ligadas.

$$\varepsilon_0(1 + \chi_r) + i\frac{\sigma_r}{\omega} \longrightarrow \varepsilon_c = \varepsilon_0(1 + \chi_c)$$

Así, la ecuación 2.9 queda simplemente

$$\nabla \times \vec{H}_c = -i\omega\varepsilon_c\vec{E}_c \quad (2.10)$$

Desde ahora, se usará sólo esta definición de ε_c , por lo que se simplifica su notación a ε .

2.1.5. Causalidad y relaciones de Kramers-Kronig

Hasta ahora sólo se ha mencionado que los coeficientes fenomenológicos son función de la frecuencia del campo externo. En esta sección se ahondará en esta relación, tomando como ejemplo la ecuación constitutiva 2.5. Procedimientos análogos a los que fueron desarrollados aquí pueden aplicarse en las otras relaciones constitutivas para hallar la dependencia con la frecuencia de todos los coeficientes fenomenológicos.

Al considerar la respuesta temporal de un material a un campo eléctrico cualquiera, la respuesta es una polarización que no es inmediata a la aplicación del campo externo. Por lo tanto, resulta necesario expresar la ecuación 2.5 para un tiempo t , considerando la polarización para todos los tiempos, esto se logra escribiendo la ecuación 2.5 como una integral en todo tiempo t' :

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} \chi(t, t') \vec{E}(t') dt'$$

Si las propiedades del medio no cambian con el tiempo, esto debe ser una función del tiempo transcurrido entre t y t' . Entonces se puede reescribir esta ecuación como:

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} \chi(t - t') \vec{E}(t') dt' \quad (2.11)$$

Si se considera la transformada de Fourier de $\vec{P}(t)$, definida como:

$$\vec{P}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \vec{P}(t) e^{i\omega t} dt \quad (2.12)$$

y se inserta en ella la expresión 2.11, se obtiene:

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \chi(t - t') \vec{E}(t') dt' e^{i\omega t} dt$$

multiplicando por $1 = e^{i\omega t'} e^{-i\omega t'}$ y, reordenando la expresión, se arriba a la expresión:

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \chi(t - t') e^{i\omega(t-t')} dt \right] \vec{E}(t') e^{i\omega t'} dt'$$

Nótese que el término entre corchetes es la transformada de Fourier de $\chi(t - t')$ y lo restante es la transformada de Fourier de $\vec{E}(t)$, por lo que la transformada de Fourier $\vec{P}(\omega)$ es el producto de las transformadas de Fourier $\chi(\omega)$ y $\vec{E}(\omega)$. Este mismo resultado puede obtenerse aplicando el teorema de convolución directamente en la ecuación 2.12.

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}(\omega)$$

La ecuación 2.11 puede parecer algo extraña, pero de hecho tiene consecuencias físicas que son sumamente razonables e intuitivas. Si se considera que al material se le aplica un campo eléctrico a un determinado tiempo t_0 . La polarización respuesta estará “demorada” respecto del tiempo en que se aplica el campo, ya que requiere el reordenamiento de sus cargas microscópicas. De igual manera,

si se quita abruptamente el campo externo, la respuesta en polarización debe tomar un dado tiempo para que el sistema retorne al estado inicial (antes de la perturbación). Como la polarización y el campo están relacionados por causalidad, esto implica que el integrando de la ecuación 2.11 debe ser nulo antes de la aplicación del campo externo. Definiendo $\tau = t - t'$ queda:

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0 \int_0^\infty \chi(\tau) \vec{E}(t - \tau) d\tau$$

Por lo que la susceptibilidad es:

$$\chi(\omega) = \int_0^\infty \chi(\tau) \vec{E}(t - \tau) e^{i\omega\tau} d\tau$$

Si se permite que la frecuencia sea un número complejo, para todo tiempo positivo $\chi(\omega)$ es una función analítica, por lo tanto $\chi(\omega')/(\omega' - \omega)$ también lo es. Sus integrales temporales son convergentes para las frecuencias cuya parte imaginaria ω_i sea positiva, si $\chi(0)$ es un valor finito. Esto es importante porque el teorema de Cauchy implica que si una función $f(\omega)$ es analítica y se integra en un contorno cerrado que excluye sus polos, el valor de esta integral es nulo, esto es:

$$f(\omega) = \oint_C f(\omega) d\omega = 0$$

Si se aplica el teorema de Cauchy en el plano de las $\omega_i > 0$ (procedimiento que esta bien descrito en la bibliografía⁽³⁾) se puede demostrar que:

$$i\pi\chi(\omega) = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi(\Omega)}{\Omega - \omega} d\Omega \quad (2.13)$$

donde P es el valor principal de Cauchy de la integral definido como

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\chi(\Omega)}{\Omega - \omega} d\Omega + \int_{\omega+a}^{\infty} \frac{\chi(\Omega)}{\Omega - \omega} d\Omega$$

La ecuación 2.13 puede reescribirse como una relación entre dos integrales reales:

$$\begin{aligned} \chi_r(\omega) &= \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\Omega \chi_i(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega \\ \chi_i(\omega) &= \frac{-2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\chi_r(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega \end{aligned}$$

Esto es de suma importancia, porque implica que la parte real e imaginaria de la susceptibilidad están íntimamente conectadas, por lo cual no se pueden obtener físicamente valores arbitrarios de χ .

2.1.6. Propagación de una onda plana en un material

Un campo arbitrario puede ser descompuesto en sus componentes de Fourier, las cuales son ondas planas. El tratamiento de las ondas planas es matemáticamente muy sencillo y va a permitir discutir los últimos aspectos de la teoría electromagnética clásica que son necesarios introducir para describir la propagación de la luz en un material. Los campos eléctricos y magnético de una onda plana son respectivamente:

$$\vec{E}_c = \vec{E}_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{x} - i\omega t} \quad (2.14)$$

$$\vec{H}_c = \vec{H}_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{x} - i\omega t}$$

Donde \vec{E}_0 y \vec{H}_0 son vectores constantes. El vector de onda $\vec{k} = k\hat{k}$ puede ser complejo y tiene la dirección en la que se propaga de la onda \hat{k} . Con estos campos, las ecuaciones de Maxwell se

simplifican, ya que al ser armónicos \vec{E} y \vec{H} su derivada temporal se simplifica, como ya se ha discutido. Además, mediante un razonamiento muy similar, es fácil demostrar que para cualquier onda plana de la forma $\vec{A} = A_0 \exp(i(\vec{q} \cdot \vec{r}) - \omega t)$ que $\nabla \cdot \vec{A} = i\vec{q} \cdot \vec{A}$ y $\nabla \times \vec{A} = i\vec{q} \times \vec{A}$. Con esto en mente, a las ecuaciones de Maxwell se pueden expresar de la siguiente forma:

$$\vec{k} \cdot \vec{E}_0 = 0 \quad (2.15)$$

$$\vec{k} \cdot \vec{H}_0 = 0$$

$$\vec{k} \times \vec{E}_0 = \omega \mu \vec{H}_0 \quad (2.16)$$

$$\vec{k} \times \vec{H}_0 = -\omega \varepsilon \vec{E}_0 \quad (2.17)$$

De estas ecuaciones se deduce que las ondas planas que se plantearon sólo serán solución de este sistema de ecuaciones si \vec{E} , \vec{H} y \vec{k} son mutuamente ortogonales y sus normas se relacionan según $|\vec{H}_0| = (\varepsilon_0 \mu_0)^{(1/2)} |\vec{E}_0|$. En el vacío $\varepsilon = \varepsilon_0$ y $\mu = \mu_0$ son reales, por lo que la propagación de una onda plana es homogénea y, para un dado tiempo, se puede representar como lo indica la figura 2.1.

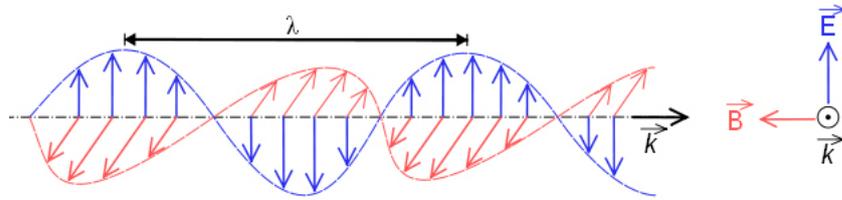


Figura 2.1: Una onda plana en el vacío a un dado tiempo

2.1.7. El índice de refracción

Si ε y/o μ son complejos, la onda es inhomogénea. Para ver cómo afecta esto a la solución de las ecuaciones que se vienen planteando, se puede tomar la ecuación 2.16 y multiplicar vectorialmente por \vec{k} a ambos miembros. Esto se resuelve aplicando la propiedad:

$$\vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C}) = \vec{B}(\vec{A} \cdot \vec{C}) - \vec{C}(\vec{A} \cdot \vec{B}) \quad (2.18)$$

para obtener:

$$\vec{k}(\vec{k} \cdot \vec{E}_0) - \vec{E}_0(\vec{k} \cdot \vec{k}) = -\omega \mu \vec{k} \times \vec{H}_0$$

Utilizando las ecuaciones 2.15 y 2.17 se puede reescribir esta última ecuación como:

$$\vec{k} \cdot \vec{k} = |\vec{k}|^2 = \omega^2 \varepsilon \mu$$

En este punto es conveniente cambiar al sistema de unidades gaussiano, esto se hace dividiendo por la expresión $1 = C^2 \varepsilon_0 \mu_0$ (ecuación 2.1). Luego se toma la raíz cuadrada a ambos lados de la ecuación para obtener la norma del vector \vec{k} :

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon \mu}{\varepsilon_0 \mu_0}} = \frac{2\pi}{\lambda} N$$

Donde el factor ω/c (que es un número real positivo) fue reemplazado por el número de onda en el vacío, es decir el cociente entre 2π y la longitud de onda en el vacío λ . El factor correspondiente

a la raíz cuadrada es el índice de refracción complejo, que es función de la frecuencia, aunque, por simplicidad, en problemas monocromáticos como el presente, no se explicitará esta dependencia.

$$N(\omega) = \eta(\omega) + i\kappa(\omega) = \sqrt{\frac{\varepsilon(\omega)\mu(\omega)}{\varepsilon_0\mu_0}} = \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)\mu(\omega)}}{c} \quad (2.19)$$

Considerando esta igualdad se puede reescribir el vector de onda, multiplicando su módulo por un vector unitario que tiene la dirección de propagación \hat{k} , así $\vec{k} = (2\pi/\lambda)(\eta + i\kappa)\hat{k}$. Reemplazando esta expresión en la ecuación 2.14:

$$\vec{E}_c = \vec{E}_0 \exp\left(\frac{-2\pi\kappa}{\lambda}\hat{k} \cdot \vec{x}\right) \exp\left(\frac{i2\pi\eta}{\lambda}\hat{k} \cdot \vec{x} - i\omega t\right) \quad (2.20)$$

Esta expresión permite analizar el efecto de la parte real e imaginaria del índice de refracción en el comportamiento de la onda:

κ , está en primer factor exponencial, junto con \vec{E}_0 van a determinar la amplitud de la onda haciendo que se atenúe exponencialmente a medida que la misma se propaga en el medio en la dirección \hat{k} .

η está en el argumento del factor exponencial oscilatorio de la ecuación 2.20, es decir que determina su fase Θ . Para un dado tiempo t una superficie cualquiera de fase Θ se hallará a una distancia z de un origen arbitrario en la dirección \hat{k} . En un intervalo Δt la superficie de fase constante se habrá desplazado Δz en esa dirección entonces:

$$\Theta = \frac{i2\pi\eta}{\lambda}z - i\omega t = \frac{i2\pi\eta}{\lambda}(z + \Delta z) - i\omega(t + \Delta t)$$

Por lo que la velocidad de esta superficie es:

$$v = \frac{\Delta z}{\Delta t} = \frac{\omega\lambda}{2\pi\eta} = \frac{c}{\eta}$$

Esta ecuación indica que la velocidad de fase en el medio es η veces más pequeña que en el vacío. Una vez definida la constante óptica N en función de ε y μ (ecuación 2.19), y visto la influencia de η y κ en la propagación de la onda plana, se presenta para un \vec{k} real y para uno complejo cómo se modifica el campo eléctrico en cada caso en la figura 2.2. En esta figura se puede observar que en el caso de \vec{k} real ($\kappa = 0$) la amplitud del campo eléctrico se conserva, mientras que para el caso de \vec{k} complejo (con $\kappa > 0$) se atenúa a medida que la onda penetra en el seno del material.

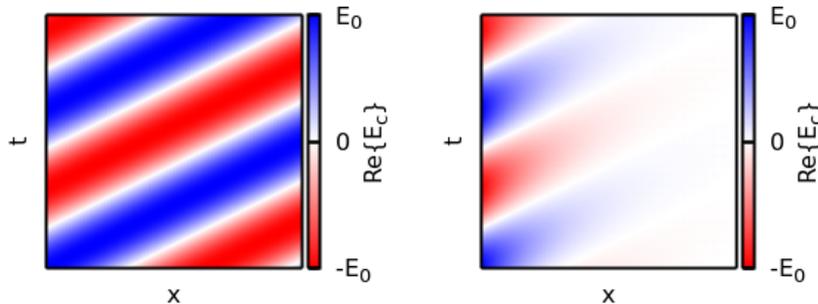


Figura 2.2: Propagación de ondas planas de igual frecuencia y η , \vec{k} en la dirección $+x$. **izquierda:** $\kappa = 0$, **derecha:** $\kappa > 0$

De la definición de N (ecuación 2.19) se puede obtener fácilmente la relación entre las partes real e imaginaria de ε para un material no magnético $\mu = \mu_0$, esto es:

$$\varepsilon_r = \eta^2 - \kappa^2, \quad \varepsilon_i = 2\eta\kappa$$

$$n = \left(\frac{\varepsilon_r^2}{2} + \frac{\sqrt{(\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)}}{2} \right)^{1/2}, \quad \kappa = \left(\frac{-\varepsilon_r^2}{2} + \frac{\sqrt{(\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)}}{2} \right)^{1/2} \quad (2.21)$$

Como ε_r y ε_i están relacionadas por la relación de dispersión de Kramers y Kronig, se puede deducir que η y κ también están relacionadas por una relación de dispersión similar:

$$\eta(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\Omega \kappa(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega$$

$$\kappa(\omega) = \frac{-2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\eta(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega$$

2.1.8. Vector de Poynting y absorción de la energía electromagnética

Para cualquier campo electromagnético, el vector de Poynting se define como:

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}$$

Este vector indica para cualquier punto en el espacio la magnitud y dirección de la tasa de transferencia de energía, por lo que es de fundamental importancia en los problemas de propagación, absorción y dispersión de luz. La tasa en que la energía se transfiere a través de una superficie A es :

$$\int_A \vec{S} \cdot \hat{n} dA$$

Donde el vector unitario \hat{n} es normal a la superficie A . Si esta superficie es cerrada y encierra un volumen V , la tasa en que se transfiere energía a dicho volumen W es

$$W = - \int_A \vec{S} \cdot \hat{n} dA$$

El signo menos de esta ecuación es por convención; de esta forma, un W positivo implica que la energía es absorbida en el volumen V . Para campos armónicos, como el vector de Poynting, se define a través de un producto vectorial, que es un operador no lineal, no se cumple que su parte real sea la parte real de este producto, sino el producto de la partes reales de E y H . Esto dificulta su uso; sin embargo, como oscila muy rápidamente, mucho mas rápido de lo que puedan detectar la mayoría de los instrumentos, su promedio temporal es más útil, ya que se puede escribir:

$$\langle \vec{S} \rangle = \frac{1}{2} Re \{ \vec{E}_c \times \vec{H}_c^* \}$$

Para una onda plana, este promedio temporal es:

$$\langle \vec{S} \rangle = Re \left\{ \frac{\vec{E} \times (\vec{k}^* \times \vec{E}^*)}{2\omega\mu^*} \right\} = Re \left\{ \frac{\vec{k}^* (\vec{E} \cdot \vec{E}^*)}{2\omega\mu^*} \right\}$$

Donde se ha utilizado nuevamente la propiedad 2.18 y las ecuaciones 2.15 y 2.17. Resolviendo el producto, utilizando la ecuación 2.19 y considerando que $Re\{a^*/b^*\} = Re\{a/b\}$, se llega fácilmente a la expresión:

$$\langle \vec{S} \rangle = \frac{1}{2} Re \left\{ \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \right\} |\vec{E}_0|^2 exp \left(\frac{-4\pi\kappa}{\lambda} \hat{k} \cdot \vec{x} \right) \hat{k} \quad (2.22)$$

Nótese que el flujo de energía, para una onda plana, tiene la dirección de propagación de la onda.

La magnitud del promedio temporal del vector de Poynting se llama irradiancia $I(x)$. De acuerdo con la ley de Beer, la irradiancia o intensidad es $I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$. De lo que se deduce que el coeficiente de absorción de Beer α es:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\kappa(\omega)\omega}{c} = \frac{4\pi\kappa(\omega)}{\lambda}$$

Esto implica que la atenuación de la onda plana de la que se ha discutido en la sección anterior está relacionada a una transferencia de energía desde la onda al medio, que es proporcional a $\kappa(\omega)$. Y, según las relaciones de Kramers y Kronig, también está relacionada al descenso de velocidad de fase, respecto del vacío.

2.1.9. Dispersión de luz por una partícula

Cuando incide la radiación con una dada dirección y polarización (la dirección del campo eléctrico) sobre una partícula, parte de la radiación incidente se dispersa en todas las direcciones con distinta intensidad. Es decir: si existe una superficie cerrada que encierre un material con distinto N que el medio exterior, los campos electromagnéticos en el medio exterior serán la superposición de dos ondas, la incidente (que se notará con el subíndice i) y la dispersada (que se notará con el subíndice s). En esta sección se planteará las ecuaciones que permitirán hallar la expresión de los campos electromagnéticos en ambos medios. Se notará con el subíndice 1 a todas las variables que describan el comportamiento hacia el interior de la partícula y con el subíndice 2 a las del medio. Para simplificar, de aquí en adelante se omitirá el subíndice c de las ecuaciones, pero el lector debe recordar que se están usando las representaciones complejas de los campos.

$$\begin{aligned}\vec{E}_2 &= \vec{E}_i + \vec{E}_s, & \vec{H}_2 &= \vec{H}_i + \vec{H}_s \\ \vec{E}_i &= \vec{E}_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{x} - i\omega t}, & \vec{H}_i &= \vec{H}_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{x} - i\omega t}\end{aligned}$$

Estos campos pueden ser resueltos usando las cuatro ecuaciones de Maxwell en un medio, considerando una dependencia temporal armónica (o superponiendo estas soluciones), ecuaciones 2.6-2.10. El rotor de las ecuaciones 2.8 y 2.10 es respectivamente:

$$\nabla \times (\nabla \cdot \vec{E}) = i\omega\mu\nabla \times \vec{H} = \omega^2\varepsilon\mu\vec{E}$$

$$\nabla \times (\nabla \cdot \vec{H}) = -i\omega\varepsilon\nabla \times \vec{E} = \omega^2\varepsilon\mu\vec{H}$$

Usando en los primeros miembros de estas ecuaciones la propiedad $\nabla \times (\nabla \times \vec{A}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{A}) - \nabla \cdot (\nabla \vec{A})$ y las ecuaciones 2.6 y 2.7 se obtiene

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0, \quad \nabla^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0 \quad (2.23)$$

Donde $k^2 = \omega^2\varepsilon\mu$ y el operador $\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla$. Estas son las ecuaciones vectoriales de onda, que son sólo una parte del sistema de ecuaciones para resolver el problema de la interacción de la radiación con una partícula, la otra parte se obtiene imponiendo condiciones de contorno, que es lo que se desarrollará seguidamente.

2.1.10. Condiciones de contorno

Hasta ahora, se ha trabajado con la versión diferencial de las ecuaciones de Maxwell en un entorno abierto, es decir un medio continuo, esto asegura que los campos \vec{E} , \vec{H} , \vec{D} , y \vec{B} sean diferenciables. Pero si se considera una interfase entre dos materiales de distinto N , esta condición de diferenciabilidad no debe cumplirse, ya que los campos electromagnéticos dependen de las

propiedades del medio. Trabajando con la forma integral de las ecuaciones de Maxwell, se puede llegar fácilmente a deducir qué pasa en la frontera entre los materiales, surgiendo cuatro condiciones que se muestran a continuación; estas deducciones se pueden consultar en bibliografía⁽¹⁾. Se considerará la frontera entre el medio 1 y el medio 2, para distinguir los campos; en el interior de estos medios se usarán los subíndices 1 y 2 respectivamente. Además, es necesario introducir el vector \hat{n}_{12} que es un vector unitario que es normal a la superficie que separa esos medios y apunta desde el medio 1 al medio 2.

De la ley de Faraday se deduce la continuidad de la componente tangencial al campo eléctrico:

$$n_{12} \times (\vec{E}_2 - \vec{E}_1) = 0$$

De la ley de Ampère se deduce la (dis)continuidad de la componente tangencial al campo magnético, que depende de la densidad de corriente superficial \vec{J}_s

$$n_{12} \times (\vec{H}_2 - \vec{H}_1) = \vec{J}_s$$

De la ley de Gauss para el campo eléctrico se deduce la (dis)continuidad de la componente normal del desplazamiento eléctrico, que depende de la densidad de carga superficial ρ_s

$$(\vec{D}_2 - \vec{D}_1) \cdot n_{12} = \rho_s$$

De la ley de Gauss para el campo magnético se deduce la continuidad de la componente normal de la inducción magnética.

$$(\vec{B}_2 - \vec{B}_1) \cdot n_{12} = 0$$

En esta tesis se considerará que \vec{J}_s y ρ_s son nulos, ya que se trabajará con partículas sin carga neta ni corriente circulando.

Si se considera el caso de una partícula la superficie A que separa los materiales es cerrada. La tasa de transferencia de energía a la región 1, a través de una superficie arbitrariamente cercana a A , pero totalmente contenida en esta región es:

$$W_1 = - \int_A \vec{S}_1 \cdot \hat{n}_{12} dA = - \int_A \hat{n}_{12} \cdot (\vec{E}_1 \times \vec{H}_1) dA$$

Análogamente, para la región 2

$$W_2 = - \int_A \vec{S}_2 \cdot \hat{n}_{12} dA = - \int_A \hat{n}_{12} \cdot (\vec{E}_2 \times \vec{H}_2) dA$$

La regla de permutación $\vec{A} \cdot (\vec{B} \times \vec{C}) = \vec{B} \cdot (\vec{C} \times \vec{A}) = \vec{C} \cdot (\vec{A} \times \vec{B})$ junto con las condiciones de continuidad de las componentes tangenciales de los campos eléctricos y magnéticos, es decir $\vec{E}_2 \times \hat{n}_{12} = \vec{E}_1 \times \hat{n}_{12}$ y $\vec{H}_2 \times \hat{n}_{12} = \vec{H}_1 \times \hat{n}_{12}$ permiten reescribir W_1 y W_2 como

$$W_1 = - \int_A \vec{S}_1 \cdot \hat{n}_{12} dA = - \int_A \vec{H}_1 \cdot (\hat{n}_{12} \times \vec{E}_1) dA = - \int_A \vec{H}_1 \cdot (\hat{n}_{12} \times \vec{E}_2)$$

$$W_2 = - \int_A \vec{S}_2 \cdot \hat{n}_{12} dA = - \int_A \vec{E}_2 \cdot (\vec{H}_2 \times \hat{n}_{12}) dA = - \int_A \vec{H}_1 \cdot (\hat{n}_{12} \times \vec{E}_2)$$

Por lo que $W_1 = W_2$, esto significa que imponer las condiciones de contorno de las componentes tangenciales de los campos eléctrico y magnético es condición suficiente para asegurar la conservación de la energía a través de la superficie de la partícula.

2.1.11. Extinción, absorción y dispersión de luz por una partícula

Con las ecuaciones presentadas hasta ahora, ya están dadas las condiciones para poder plantear el conjunto de ecuaciones que van a permitir obtener los campos eléctrico y magnético en el interior y exterior de una partícula. Ahora se analizarán las propiedades de campo lejano, es decir en cómo estos campos se comportan a distancias muy grandes comparadas con el tamaño de la partícula, que es desde donde se puede poner un detector para medir los cambios en las intensidades que ésta produce en la radiación incidente. Entonces el punto de partida será plantear el vector de Poynting en las afueras de la partícula:

$$\langle \vec{S}_2 \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} \{ \vec{E}_2 \times \vec{H}_2^* \} = \vec{S}_i + \vec{S}_{sca} + \vec{S}_{ext}$$

Donde se ha separado a este vector en tres componentes: el vector de Poynting asociado al campo incidente \vec{S}_i , al campo dispersado \vec{S}_{sca} y al de extinción \vec{S}_{ext} , que surge de la interacción de estos dos:

$$\langle \vec{S}_i \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} \{ \vec{E}_i \times \vec{H}_i^* \}$$

$$\langle \vec{S}_{sca} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} \{ \vec{E}_s \times \vec{H}_s^* \}$$

$$\langle \vec{S}_{ext} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} \{ \vec{E}_i \times \vec{H}_s^* + \vec{E}_s \times \vec{H}_i^* \}$$

Si la partícula está sumergida en un medio no absorbente (N_2 es real), se puede plantear la tasa en que la energía electromagnética atraviesa la superficie A de una esfera imaginaria de radio r que será la tasa en que la partícula absorbe energía (ya que el medio no absorbe). Siendo \hat{r} el vector unitario en la dirección radial a la esfera, esto es:

$$W_{abs} = - \int_A \vec{S} \cdot \hat{r} dA = W_i - W_{sca} + W_{ext}$$

donde se define

$$W_i = - \int_A \vec{S}_i \cdot \hat{r} dA, \quad W_{sca} = \int_A \vec{S}_s \cdot \hat{r}, \quad W_{ext} = - \int_A \vec{S}_{ext} \cdot \hat{r} \quad (2.24)$$

Como el medio es no absorbente, el término asociado a la radiación incidente (la onda plana) se anula, ya que toda la energía que porta esta onda entra y sale de la esfera sin modificarse, por lo tanto:

$$W_{ext} = W_{abs} + W_{sca}$$

Dividiendo por la irradiancia incidente, se obtienen las secciones eficaces de extinción C_{ext} , absorción C_{abs} y dispersión C_{sca} , que tienen dimensión de área.

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca}$$

Y dividiendo por la sección de área que proyecta la partícula en el plano perpendicular al incidente, se obtienen las eficiencias de extinción Q_{ext} , absorción Q_{abs} y dispersión Q_{sca} .

$$Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{sca}$$

2.1.12. El campo lejano

Al considerar la medición la intensidad de luz que dispersa una partícula, la escala de tamaño de los instrumentos de medición de un experimento óptico es mucho mayor que la de las partículas y los campos evanescentes en su entorno. Esto implica que se pueden hacer ciertas consideraciones para simplificar la descripción del campo. Primeramente, ya que las condiciones de contorno son operadores lineales, la amplitud del campo dispersado es una función de la amplitud del campo incidente. Luego se puede considerar que las ondas electromagnéticas que dispersa la partícula llegan al detector como si provinieran de un punto. El vector posición de cualquier punto en el espacio se lo escribirá como $\vec{r} = r\hat{r}$, donde r es el módulo de dicho vector y \hat{r} es el vector unitario con la dirección de \vec{r} . La intensidad de la radiación (el módulo del vector de Poynting) de una fuente puntual es proporcional a r^{-2} , por lo que se espera un campo eléctrico proporcional a r^{-1} . Además, si se considera que el detector está a grandes distancias de la fuente, el frente de la onda emitida por la fuente puntual llega como un frente plano al detector, es decir el campo es transversal. Con esto en mente se pueden buscar campos eléctricos que tengan la forma:

$$\vec{E}_s \simeq \vec{T}(\theta, \phi) \frac{E_0 e^{ik(r-z)}}{-ikr} \quad (2.25)$$

donde z es la dirección de propagación y θ y ϕ el ángulo azimutal y polar entre el detector y el haz incidente, respectivamente. $\vec{T}(\theta, \phi)$ es el vector amplitud de la onda, que es independiente del radio y modulará la amplitud en función de los ángulos θ y ϕ . En esta aproximación, estas ondas son transversales por lo que $\hat{r} \cdot \vec{T}(\theta, \phi) = 0$. El vector de Poynting del campo dispersado será:

$$\begin{aligned} \langle \vec{S}_{sca} \rangle &= \frac{1}{2} Re\{\vec{E}_s \times \vec{H}_s^*\} \\ &= \frac{1}{2} Re\left\{ \vec{E}_s \times \left(\frac{k}{\omega\mu} \hat{r} \times \vec{E}_s \right)^* \right\} \\ &= \frac{k}{2\omega\mu} |\vec{E}_s|^2 \hat{r} \end{aligned}$$

donde se ha aplicado la propiedad 2.18. Considerando el campo dispersado la forma 2.25, si se divide la potencia que se dispersa en todas las direcciones (expresión 2.24) en la irradiancia incidente, ecuación 2.22 con $\kappa = 0$, se arriba a la expresión para C_{sca} :

$$C_{sca} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{\vec{T}(\theta, \phi)}{k^2 |\vec{E}_i|^2} \text{sen}(\phi) d\phi d\theta = \int_0^{4\pi} \frac{\vec{T}(\theta, \phi)}{k^2 |\vec{E}_i|^2} d\Omega \quad (2.26)$$

Donde Ω es el ángulo sólido entre la superficie A y el centro de coordenadas, como muestra la figura 2.3.

En cada dirección la potencia disipada será dada por la expresión 2.27:

$$\vec{S}_s \cdot \Delta A = \frac{|\vec{T}(\theta, \phi)|^2}{2\omega\mu k |\vec{E}_i|^2} \Delta\Omega, \quad \Delta\Omega = \frac{\Delta A}{r^2} \quad (2.27)$$

De la misma forma se procede para obtener C_{ext} , su vector de Poynting correspondiente es:

$$\begin{aligned} \langle \vec{S}_{ext} \rangle &= \frac{1}{2} Re\{\vec{E}_i \times \vec{H}_s^* + \vec{E}_s \times \vec{H}_i^*\} \\ &= \frac{k}{2\omega\mu} Re\{\hat{r}(\vec{E}_i \cdot \vec{E}_s) + \hat{r}(\vec{E}_i^* \cdot \vec{E}_s)\} \end{aligned}$$

Donde se ha nuevamente aplicado la propiedad 2.18. Para obtener C_{ext} se requiere resolver integrales del tipo $J = \iint_A \exp(ikzf(x, y))g(x, y)$. Estas integrales tienen por solución $j = 2\pi izg(0, 0)/k$ más términos del orden de r^{-2} , que se considerarán despreciables. Por lo tanto, el valor de la potencia disipada en todas las direcciones se calcula solamente con la potencia en la dirección de

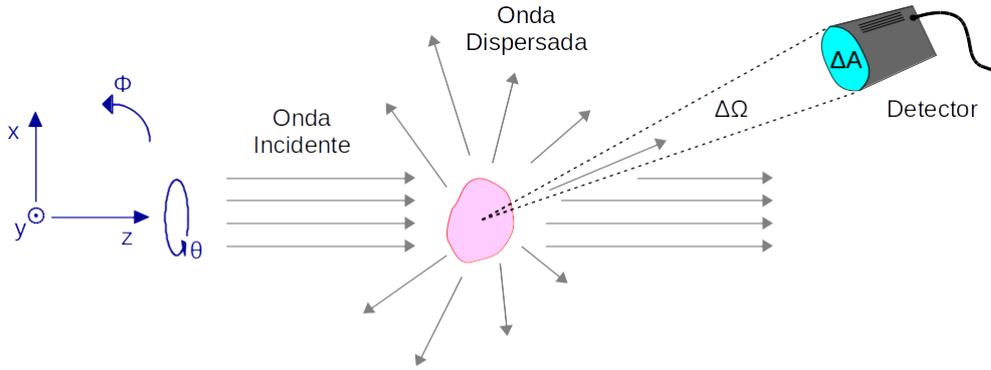


Figura 2.3: Esquema de la dispersión de luz por una partícula. El sistema de ejes (en azul) debe estar centrado en la partícula, pero para poder visualizarlo bien se lo ha desplazado en el eje z .

propagación, de la forma:

$$C_{ext} = \frac{4\pi}{k^2 |\vec{E}_i|^2} \text{Re}\{\vec{E}_i^* \cdot \vec{T}(0, 0)\} \quad (2.28)$$

Si se coloca el detector de superficie A en la dirección de propagación la potencia total que percibe es:

$$W_A = W_i + W_{ext} + W_{sca} = I_i \left(A - C_{ext} + \frac{\vec{T}(\theta, \phi)}{k^2 |\vec{E}_i|^2} \Delta\Omega \right)$$

Si el detector está muy lejos, de modo que $\Delta\Omega \rightarrow 0$ la dispersión en esta dirección es despreciable. Esto implica que C_{ext} puede pensarse como una sombra cuya área disminuye la radiación que incide sobre el área del detector, cuando éste está alineado a la fuente.

2.2. Teorías clásicas de las constantes ópticas

Todas las consideraciones de electrodinámica que se han introducido hasta este punto dependen de parámetros intrínsecos del material, que darán cuenta de la respuesta del mismo a los campos eléctrico y magnético incidente, según su frecuencia. En esta sección se presentarán los modelos clásicos más sencillos de la teoría de sólidos para describir esta interacción, que serán de utilidad no sólo para obtener estas constantes (que pueden ser medidas experimentalmente) sino para poder entender el comportamiento a nivel microscópico de la materia, al ser irradiada.

Debido a la gran cantidad de electrones en un sólido hay un cuasi-continuo de estados o niveles que estos pueden ocupar. Como consecuencia de la periodicidad de las redes cristalinas, estos niveles de energía se agrupan en bandas, como muestra el esquema de la figura 2.4. Si existe una brecha entre la última banda llena y la primera vacía, el material no es conductor; por otra parte, si hay una banda parcialmente llena, o hay una superposición entre una banda llena y una vacía, el material será conductor. Los electrones en estos estados pueden promoverse a estados desocupados adyacentes mediante la aplicación de un campo eléctrico, generando una corriente. La disponibilidad de estados vacantes en la misma banda, provee un mecanismo para la absorción de fotones de baja energía, la absorción intrabanda. La absorción en no-conductores sólo se da para fotones que tengan una energía superior a la brecha entre la banda de valencia y la de conducción, la absorción interbanda. Esto les confiere a conductores y no-conductores propiedades ópticas muy disímiles, los no-conductores usualmente son transparentes y reflejan poco la radiación electromagnética en el visible e IR, mientras que los metales son muy absorbentes y si la reflejan en este intervalo espectral.

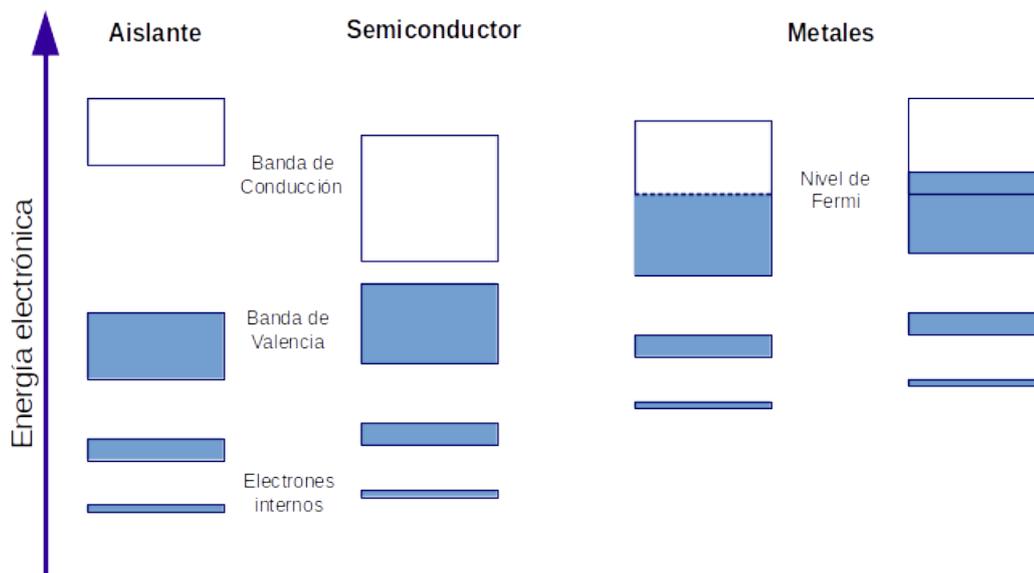


Figura 2.4: Diagrama de niveles de energía de sólidos conductores y no conductores

2.2.1. El modelo de Lorentz

Hacia comienzos del siglo XX H. A. Lorentz propuso un modelo de la materia que consiste en considerar a los electrones o iones que componen un sólido como osciladores armónicos simples sujetos a un campo local efectivo que será la fuerza motora de las oscilaciones. Al moverse, estos osciladores experimentan un rozamiento (una pérdida de su energía) que será proporcional a la velocidad instantánea que tengan. La ecuación de movimiento de cada oscilador puede ser escrita de la siguiente manera:

$$m\ddot{\vec{X}} + b\dot{\vec{X}} + K\vec{X} = e\vec{E}$$

donde \vec{X} es el desplazamiento del oscilador respecto a su posición de equilibrio, m es su masa efectiva, b es la constante de proporcionalidad de la fuerza de rozamiento, K la constante de la fuerza de restauración y e la carga del electrón. $\dot{\vec{X}}$ es la derivada temporal de \vec{X} y $\ddot{\vec{X}}$ es su segunda derivada temporal. Suponiendo que el campo eléctrico efectivo es $\vec{E} = E_0 \cos(\omega t - \Theta_0)$ y que $\gamma < \omega$, esta ecuación tiene como solución:

$$\vec{X} = \frac{A_0 E_0}{m} e^{-\gamma t} \text{sen}(\omega t - \Theta_0) + \frac{A E_0}{m} \cos(\omega t - \Theta) \quad (2.29)$$

Donde se ha introducido la frecuencia natural $\omega_0^2 = K/m$, que es la frecuencia a la que se oscilará el sistema sin forzarlo a la frecuencia del campo y la tasa de amortiguación $\gamma = b/m$, que es la frecuencia media con que colisionan los osciladores entre sí, con los puntos de red o la superficie del material (procesos en los que el oscilador pierde cierta energía). El primer término de la ecuación 2.29 es un transiente, cuya amplitud A_0 y ángulo de fase Θ_0 dependen de las condiciones iniciales, este término se anula a tiempos largos comparados con ω^{-1} . Por lo tanto, sólo importa el segundo término, que describe un estado estacionario armónico, cuya amplitud y ángulo de fase son:

$$A = \frac{1}{[(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2 \omega^2]^{1/2}}$$

$$\Theta = \tan^{-1} \frac{\gamma \omega}{\omega_0^2 - \omega^2} - \Theta_0$$

La figura 2.5 muestra la amplitud y ángulo de fase de un oscilador de Lorentz (con variables adimensionales), según el valor de la tasa de amortiguación γ . Nótese que la amplitud de la oscilación es proporcional al factor constante $\omega_0^2 E_0/m$, permitiendo analizar A de manera adimensional. La amplitud es máxima cuando $\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2/2}$ y tiene un valor de $A = (\gamma^2 \omega_0^2 - \gamma^4/2)^{-1/2}$ que tiende a infinito a medida que $\gamma \rightarrow 0$ (en $\omega = \omega_0$). Cuanto mayor sea γ , más pequeña será la amplitud, y el máximo se encontrará más desplazado a frecuencias menores. Al aumentar γ se puede deducir que la amplitud tendrá un mayor ancho a la media altura (proporcional a γ), esto es una consecuencia de la disminución de la altura del pico, pero debe quedar en claro que dos osciladores de igual frecuencia natural ω_0 y distinta γ tendrán distintas amplitudes, siendo el oscilador de menor amplitud el de mayor γ , para todas las frecuencias.

Si la fuerza motora tiene frecuencia nula, que es el caso de un campo constante, la amplitud adimensional es unitaria, por lo que si se supone $\Theta_0 = 0$ la distancia a la posición de equilibrio del oscilador es $\omega_0^2 E_0/m$. En estas condiciones, la diferencia de fase es nula $\Delta\Theta = 0$, por lo que la posición del oscilador a todo tiempo está en la misma dirección del campo eléctrico. A frecuencias muy altas, la amplitud tiende a cero, y la diferencia de fase es un ángulo llano $\Delta\Theta = 180^\circ$, lo que implica que el oscilador prácticamente no se mueve, ya que el campo eléctrico se opone a la posición del oscilador en cualquier instante de tiempo (lo cual es estrictamente cierto sólo a frecuencia infinita). A la frecuencia natural ($\omega = \omega_0$), el oscilador tiene una amplitud que puede ser mucho mayor que la del campo estático y esto se da en conjunto con una diferencia de fase de $\Delta\Theta = 90^\circ$, lo que implica que la fuerza motora es máxima cuando el oscilador está en la posición de equilibrio y nula cuando éste llega al punto de retorno, o bien que la velocidad instantánea de desplazamiento está en fase con la fuerza motora.

Considerando la representación compleja del campo externo \vec{E} , que es la solución que conducirá a hallar una constante dieléctrica compleja consistente con el tratamiento de las ecuaciones de Maxwell de la sección anterior, el término del estado estacionario del desplazamiento se puede expresar de la siguiente forma:

$$\vec{X} = \frac{(e/m)\vec{E}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

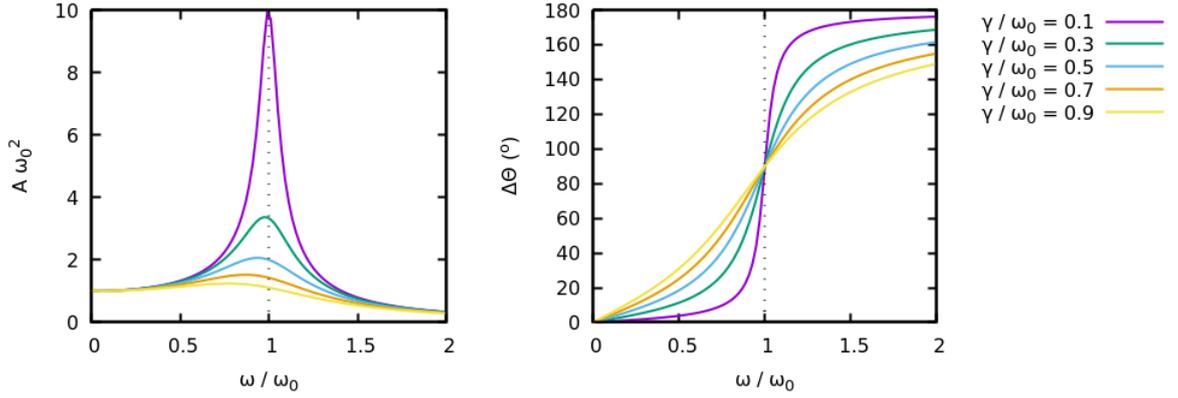


Figura 2.5: **Izquierda:** Amplitud del oscilador de Lorentz. **Derecha:** Diferencia de fase del oscilador de Lorentz respecto del campo efectivo.

el cual puede ser reescrito en términos de la misma fase y amplitud que la solución para el campo real como:

$$\vec{X} = Ae^{i\Theta_2}(e\vec{E}/m)$$

La polarización de un oscilador es $\vec{p} = e\vec{X}$, si \mathcal{N} es el número de osciladores por unidad de volumen la polarización macroscópica (por unidad de volumen) es $\vec{P} = \mathcal{N}\vec{p} = \mathcal{N}e\vec{X}$, entonces

$$\vec{P} = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \varepsilon_0 \vec{E}$$

donde se ha definido la frecuencia de plasma como $\omega_p^2 = \mathcal{N}e^2/m\varepsilon_0$, de esta forma se puede deducir por comparación con la ecuación 2.5 que la susceptibilidad eléctrica es:

$$\chi = \varepsilon - 1 = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

Con parte real e imaginaria:

$$\chi_r = \varepsilon_r - 1 = \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}$$

$$\chi_i = \varepsilon_i = \frac{\omega_p^2\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}$$

Se puede demostrar que ε_r y ε_i calculados con este modelo, cumplen con la relación de Kramers y Kronig. La figura 2.6 muestra la dependencia de la susceptibilidad en función de la magnitud de la amortiguación γ . Nótese que cuanto mayor es la amortiguación, más pequeña será la susceptibilidad; por lo tanto, se obtiene una menor polarización y desplazamiento eléctrico. Nótese también que en $\omega = \omega_0$ la susceptibilidad es puramente imaginaria, por lo que la diferencia de fase entre el campo incidente y la polarización es de 90°

2.2.2. La permeabilidad magnética

El modelo de osciladores clásicos también puede explicar la dependencia con la frecuencia de la permeabilidad (o susceptibilidad) magnética μ (o χ_m)^(5,6):

$$\chi_m = \mu - 1 = \frac{\omega_{pm}^2}{\omega_{0m}^2 - \omega^2 + i\gamma_m\omega}$$

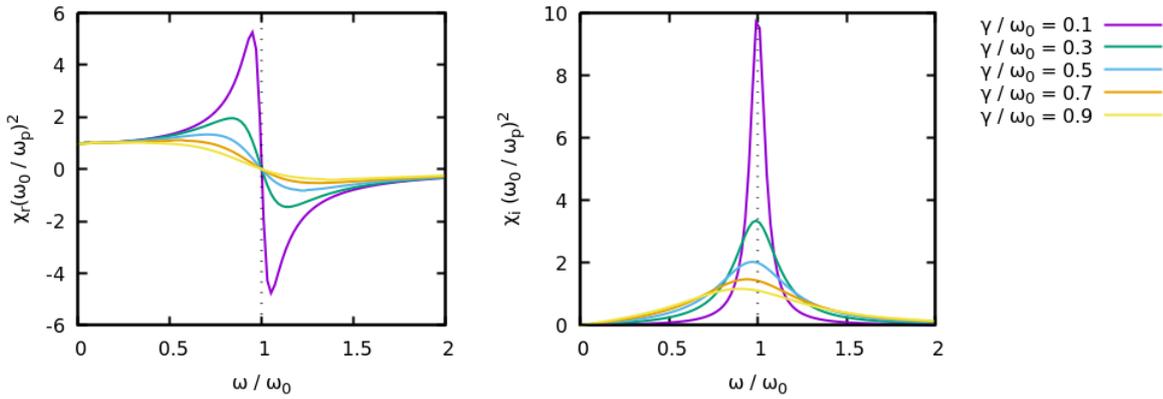


Figura 2.6: Modelo de Lorentz para la susceptibilidad para distintos γ . **Izquierda:** Parte real. **Derecha:** Parte imaginaria.

Donde χ_m se expresa en función de la frecuencia de plasma magnética ω_{pm} , la frecuencia de resonancia magnética ω_{0m} y la tasa de amortiguación magnética γ_m . En este trabajo de tesis los únicos materiales magnético que se usarán son ferromagnéticos, los cuales tienen sus resonancias en las microondas^(7,8). Esto implica que, como se trabajará a frecuencias mucho mayores, la susceptibilidad de estos materiales tienden a cero y por tanto sus permeabilidades magnéticas son iguales a la del vacío μ_0 . Por lo tanto para todos los sistemas abordados en este tesis, sólo bastará resolver la parte eléctrica de las ecuaciones de Maxwell. Esto no significa que los sistemas que tengan metales ferromagnéticos no van a tener propiedades magnéticas, solamente que responderán a campos magnéticos estáticos o de baja frecuencia, en estos casos sí presentarían magnetizaciones fuertes. Es decir, sus propiedades magnéticas no influirán en su espectroscopía en las regiones cercanas al visible, pero sí reaccionarán, por ejemplo, a la presencia de un imán.

2.2.3. Modelo de Drude

Para analizar la susceptibilidad de un metal se utiliza un modelo muy similar al de Lorentz pero en el caso de un metal, los osciladores son electrones libres que corresponden a la banda de conducción del metal. Al tener una muy baja fuerza restauradora de los núcleos apantallados por los electrones internos, se puede describir este sistema como un gas de electrones libres en el que $K \rightarrow 0$ y por lo tanto $\omega_0 \rightarrow 0$. Por lo tanto, la ecuación de movimiento es:

$$m\ddot{\vec{X}} + b\dot{\vec{X}} = e\vec{E}$$

La cual tiene solución:

$$\chi = \varepsilon - 1 = \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}$$

La figura 2.7 muestra los valores de esta susceptibilidad en función de la tasa de amortiguación γ . A bajas frecuencias, la parte real es negativa y crece asintóticamente hasta cero con la frecuencia. Esto es importante para la opto-plasmónica, porque usualmente se necesita una parte real negativa para tener resonancias de plasmón superficial, como se verá más adelante. La parte imaginaria de χ es proporcional a κ y por lo tanto a las pérdidas de energía del oscilador. Esta parte imaginaria decrece hacia frecuencias grandes, lo cual implica que el metal no convierte la energía en calor a altas frecuencias, lo que es equivalente a decir que es transparente.

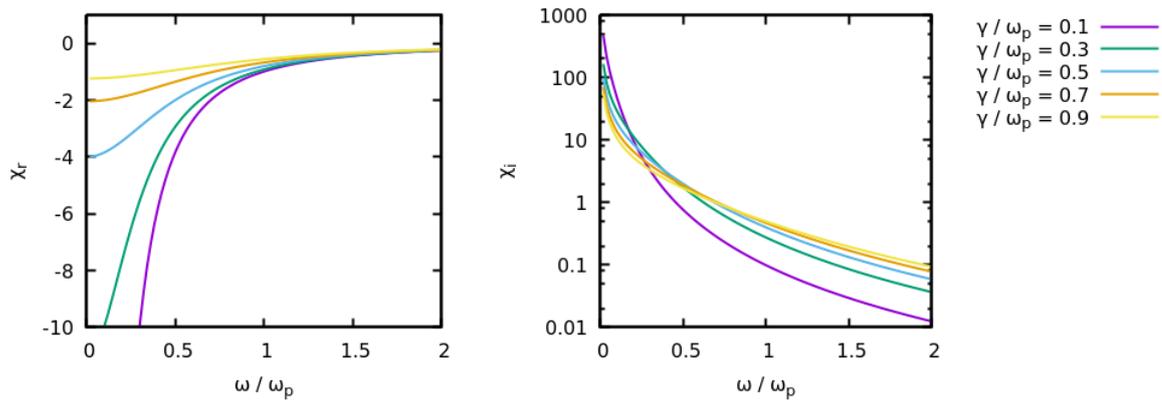


Figura 2.7: Modelo de Drude para la susceptibilidad para distintos γ . **Arriba:** Parte real χ_r . **Abajo:** Parte imaginaria χ_i .

2.2.4. La frecuencia de plasma y plasmones volumétricos

En el UV-Visible es una buena aproximación considerar $\omega \gg \gamma$ para cualquier metal, por lo que se puede aproximar la parte real e imaginaria de la función dieléctrica como:

$$\varepsilon \simeq 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

Nótese que esta aproximación es igual al límite del modelo de Lorentz para altas frecuencias, es decir a altas frecuencias los no conductores se comportan como metales.

La ecuación 2.19 para un material no magnético se puede escribir como:

$$k^2 = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \frac{\omega^2}{c^2}$$

Utilizando las expresiones para ε y k^2 anteriores se obtiene la relación de dispersión del gas de electrones libres (no amortiguado), que se grafica en la figura 2.8:

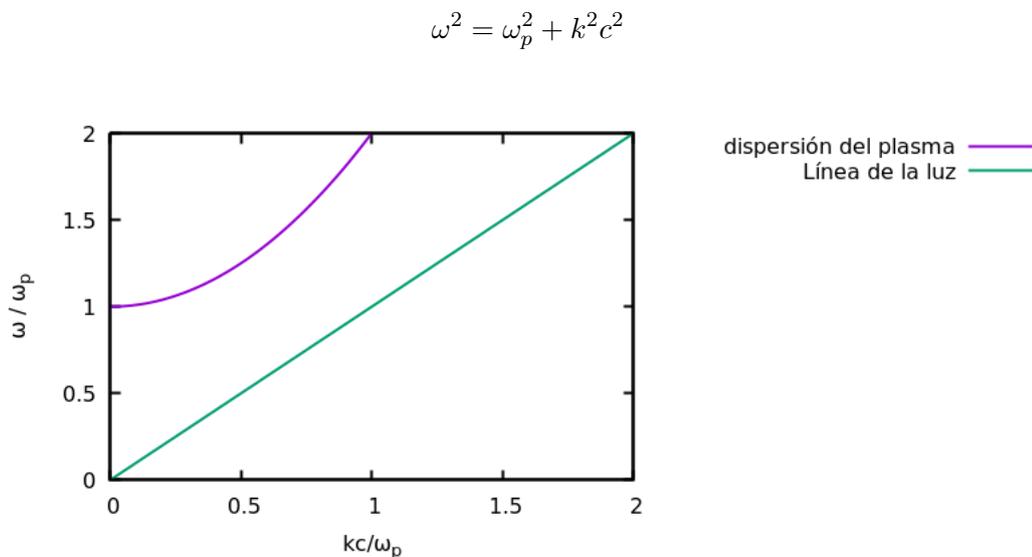


Figura 2.8: Relación de dispersión de un gas de electrones libres

La figura 2.8 muestra lo que se conoce como relación de dispersión, es decir una ecuación que vincula la frecuencia angular de una onda en un material en función del número de onda k . La velocidad de una onda $v(\omega)$ queda definida por la relación de dispersión $\omega(k) = v(\omega)k$, donde la velocidad de fase es $\omega(k)/k$ y la velocidad de grupo es $\partial\omega(k)/\partial k$. Para una onda viajando en el vacío, estas dos velocidades son iguales a la velocidad de la luz, y a la relación de dispersión se le llama línea de la luz. Nótese en esta figura que no habrá propagación de ondas electromagnéticas a frecuencias menores que la de plasma. A la frecuencia de plasma se da que $\varepsilon = 0$ lo que implica que $k = 0$, por lo que \vec{E} es longitudinal. En estas condiciones, también el desplazamiento eléctrico es nulo $\vec{D} = 0$, (ecuación 2.4) indicando que el campo eléctrico es solamente de depolarización $\vec{E} = -\vec{P}/\varepsilon_0$ conforme a la ecuación 2.2. El significado físico de esta excitación a $\omega = \omega_p$ se puede entender considerando la oscilación colectiva longitudinal de los electrones libres, respecto de los cationes nucleares que están fijos. Este fenómeno es llamado plasmón volumétrico y no puede acoplarse a ondas transversales, por lo que se observa impactando el metal con partículas, como en la espectroscopía de pérdida de energía de los electrones EELS.

2.2.5. Materiales reales

Si bien todo el tratamiento físico que se ha dado al problema de modelar las propiedades ópticas de la materia es clásico, la micro-física de las propiedades ópticas es mayormente de naturaleza cuántica. En este marco, la interacción entre la luz y la materia ocurre de manera discreta: un fotón absorbido por la materia pierde su energía y momento para producir excitaciones cuánticas. Cada excitación tiene su propia energía y momento cuantizado. Las excitaciones más relevantes son: las ondas cuantizadas de red llamadas **fonones**, de plasma (densidad de carga) llamadas **plasmones**, de spin magnético **magnones**, **excitones** que son cuantos de excitación electrónica (par electrón-hueco) y **polaritones** que es el acoplamiento entre una onda electromagnética y una excitación cuántica como un fonón o plasmón. La expresión mecano-cuántica para la función dieléctrica es:

$$\varepsilon = 1 + \frac{\mathcal{N}e^2}{m\varepsilon_0} \sum_j \frac{f_{ij}}{\omega_{ij}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \quad (2.30)$$

Donde f_{ij} es la probabilidad de transición del estado basal i al estado excitado j , del que dista en una energía $\hbar\omega_{ij}$ (\hbar es la constante de Plank dividido 2π). γ_j está relacionada a la probabilidad de transición a todos los demás estados cuánticos. Nótese como cada término de la sumatoria en la ecuación 2.30 es análogo a un oscilador de Lorentz, si se reinterpretan algunos parámetros: $m/f_{ij} \rightarrow m$ como la masa efectiva, $\omega_{ij} \rightarrow \omega_0$ como la frecuencia natural y $\gamma_j \rightarrow \gamma$ la constante de amortiguamiento. El hecho de poder plantear estas sumatorias es debido a que las polarizabilidades, y por tanto las susceptibilidades son aditivas. Ahora se puede completar el modelo clásico para incluir todas estas excitaciones, simplemente considerando múltiples osciladores (MO) de Lorentz, de distinta constante de fuerza y masa efectiva de la forma:

$$\varepsilon = 1 + \sum_j \frac{\omega_{pj}}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \quad (2.31)$$

Usualmente los análisis o estudios teórico-experimentales se efectúan en un intervalo específico de frecuencias, por lo que se consideran pocas excitaciones cercanas y las demás se toman como una constante que se agrupa con el sumando unitario en un término que se notará ε_c , donde el subíndice 'c' viene de corte, usualmente este parámetro en bibliografía puede encontrarse como ε_0 o ε_∞ según se sustraigan de la sumatoria los osciladores de frecuencia baja o alta, dependiendo del rango de frecuencia en que se desee investigar.

A continuación, se presenta una comparación de los resultados experimentales de mediciones del índice de refracción de los materiales que mayormente serán usados en esta tesis, en función de λ y también el modelado de estas propiedades según el modelo de múltiples osciladores MO (recuerde que ε y N están relacionados por la ecuación 2.21). Primeramente, se muestran las constantes ópticas del agua (panel izquierdo de la figura 2.9), que va a ser el medio que rodea a casi todas las

partículas que serán estudiadas; si bien es un líquido, también puede explicarse por el modelo de MO. Hale⁽⁹⁾ midió estas constantes en un intervalo grande de longitudes de onda, en la figura 2.9 se muestran estos resultados sólo para remarcar que la constante dieléctrica real de un material es realmente compleja y dista mucho del modelo del oscilador simple.

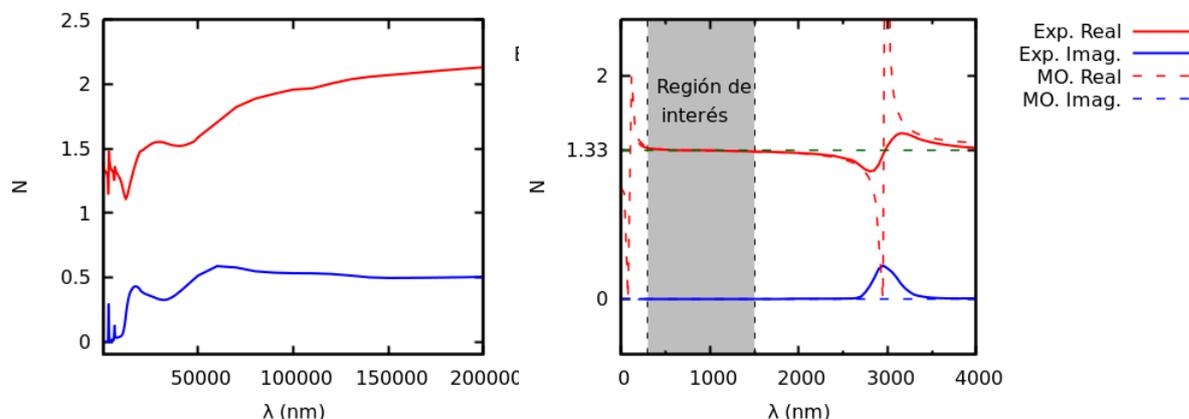


Figura 2.9: Parte real e imaginaria del índice de refracción del agua, en dos escalas de longitud de onda. Las líneas continuas representan los valores experimentales, mientras que las de trazos a las predicciones según el modelo de MO.

Como se estudiarán fenómenos en la región visible abarcando un poco del ultravioleta y del infrarrojo, nuevamente se presentan las mismas constantes ópticas en el panel derecho de la figura 2.9 en esta región espectral. También se muestra en la figura junto con el modelado según MO hecho por Kendenburg⁽¹⁰⁾, que consta de sólo dos osciladores, uno a $\sim 10nm$ y otro a $\sim 3000nm$, y aproximando $\kappa = 0$ que, como se puede observar en la figura es muy pequeño en la región de interés. Nótese que también es una muy buena aproximación adoptar el valor $N = 1,33$, lo cual es muy conveniente ya que es el medio ambiente no-absorbente por excelencia que será utilizado para efectuar los cálculos.

El segundo caso de dieléctrico que se analiza en la figura 2.10 es la sílica o dióxido de silicio, medido por Kischkat⁽¹¹⁾ en un amplio rango de longitudes de onda en el panel de la izquierda, y por Lemarchand⁽¹²⁾ en el panel derecho. El modelo utilizado para ajustar el índice de refracción es el de Matilson⁽¹³⁾, que consta de tres osciladores: uno a $\sim 68nm$, otro a $\sim 116nm$ y uno a $\sim 9896nm$. Nótese que las constantes ópticas se comportan, en la región de interés, muy similar a las del agua, pero en torno a $N = 1,45$.

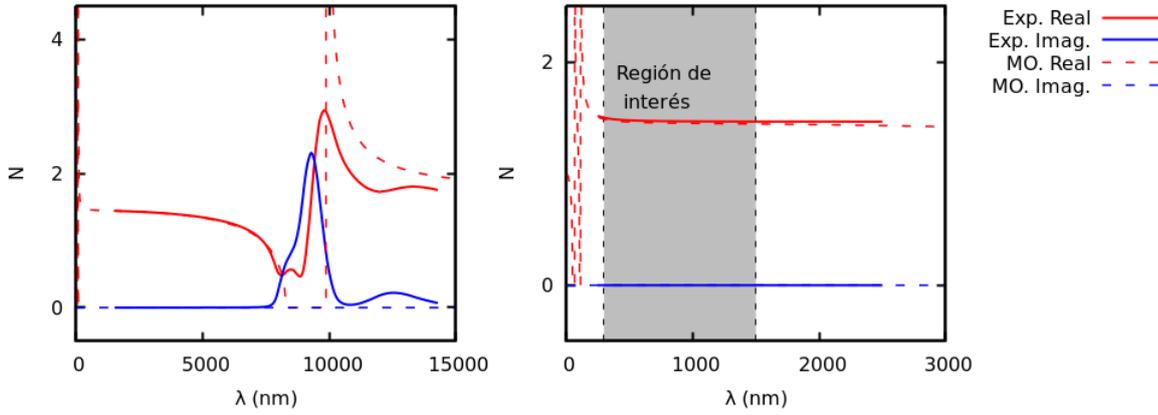


Figura 2.10: Parte real e imaginaria del índice de refracción de la sílica, en dos escalas de longitud de onda. Las líneas continuas representan los valores experimentales, mientras que las de trazos a las predicciones según el modelo de MO.

Al considerar el modelo de Drude para metales se consideran los electrones libres, es decir aquellos que pueden cambiar de estado con fotones de baja energía, pero si bien este modelo es muy útil para entender la fotofísica de la interacción entre el material y la radiación, cuantitativamente necesita correcciones para incluir las transiciones de interbanda, que usualmente están en el ultravioleta. Afortunadamente, las contribuciones de los electrones ligados son sencillas de implementar: sólo hay que agregar términos (osciladores) en la función dieléctrica $\varepsilon = \varepsilon_c + \chi_{Drude}$.

$$\varepsilon = 1 + \chi = \varepsilon_c - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}$$

Esta contribución hace que ε_r pase por cero en $\omega = (\omega_p^2 / \text{Re}\{\varepsilon_c\} + \gamma^2)^{1/2}$, es decir que la frecuencia del plasmón volumétrico se desplace (en gran medida a veces) del valor predicho por el modelo de electrones libres.

La figura 2.11 muestra en el panel izquierdo los valores experimentales obtenidos y ajustados por Ordal con el modelo de Drude⁽¹⁴⁾ en un rango amplio de longitudes de onda para el oro. En el panel de la derecha se muestra, en el intervalo de mayor interés para este trabajo, los resultados experimentales de Johnson y Christie⁽¹⁵⁾ que, sin lugar a dudas, son los parámetros más usados en el área de la plasmónica del oro y la plata en la zona espectral de interés. En este panel se muestra el modelo de Drude con los parámetros reportados por Grady⁽¹⁶⁾.

El último ejemplo se muestra en la figura 2.12, en cuyo panel izquierdo se presentan los valores experimentales para la plata obtenidos por Hageman⁽¹⁷⁾ y el modelo de Drude en un amplio intervalo de longitudes de onda, parametrizado por Zeman⁽¹⁸⁾. En el panel derecho se muestra el mismo modelado junto e los valores experimentales de Jhonson y Christie⁽¹⁵⁾, en la zona espectral de interés.

En ambos metales se puede ver que el modelo de Drude puede ajustar y describir bien el comportamiento óptico del material a longitudes de onda largas. También pueden apreciarse, en cada caso, las diferencias en la posición del plasmón volumétrico entre el modelo de Drude y el experimental, que se da en los cruces de η con κ (donde $\varepsilon_r = 0$). No se ahondará más en las transiciones interbanda, porque los propósitos de esta tesis son el de comprender el trasfondo físico detrás del modelo de Drude. En todos los casos abordados de usará los valores experimentales de las constantes ópticas de los metales, que han demostrado conducir a una gran correlación entre cálculos y experimentos.

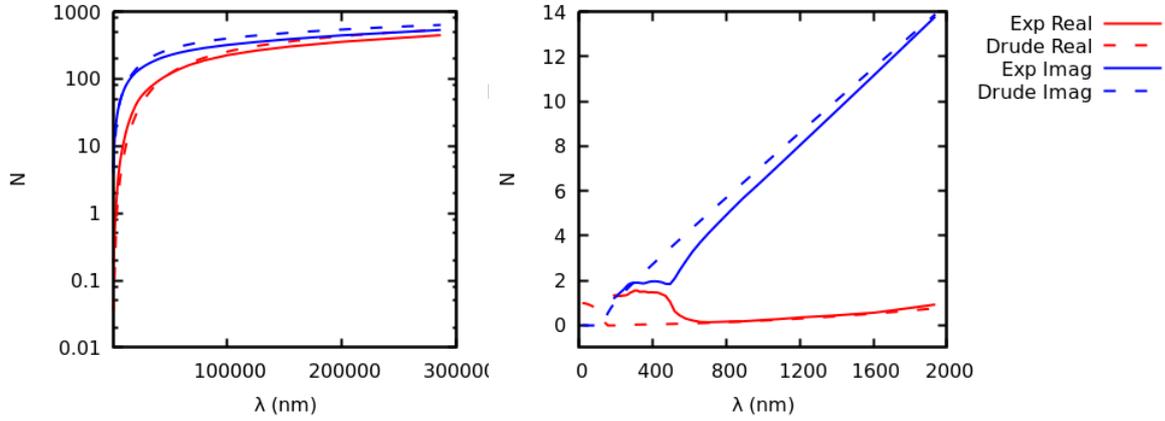


Figura 2.11: Parte real e imaginaria del índice de refracción del oro, en dos escalas de longitud de onda. Las líneas continuas representan los valores experimentales, mientras que las de trazos a las predicciones según el modelo de Drude.

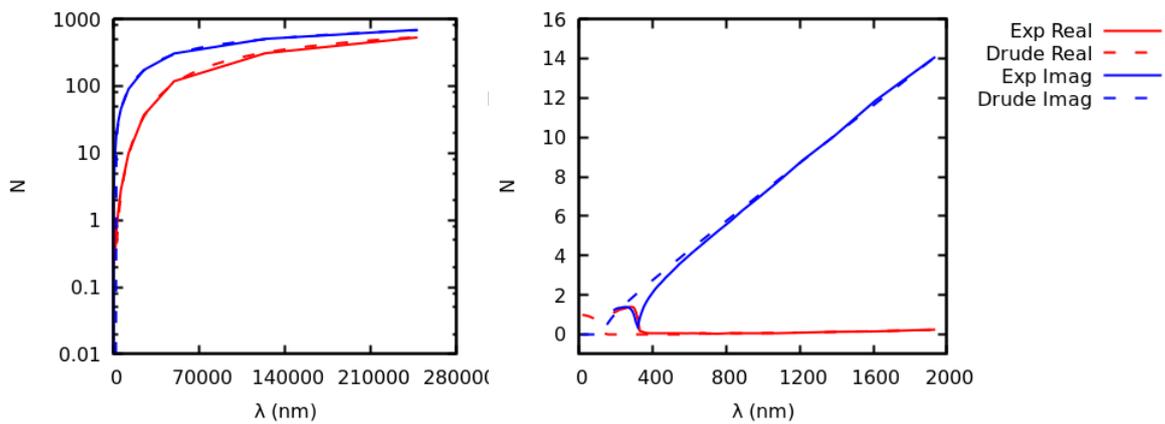


Figura 2.12: Parte real e imaginaria del índice de refracción de la plata, en dos escalas de longitud de onda. Las líneas continuas representan los valores experimentales, mientras que las de trazos a las predicciones según el modelo de Drude.

2.3. Bibliografía del capítulo

- [1] J. Jackson, *Classical electrodynamics*. Wiley, 1975.
- [2] N. Ashcroft and N. Mermin, *Solid State Physics*. Springer, 1976.
- [3] C. Bohren and D. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley, 1983.
- [4] S. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, 2007.
- [5] R. Becker, “Bemerkungen zur messung der permeabilität mit hilfe des hauteffektes,” *Annalen der Physik*, vol. 419, p. 123, 1936.
- [6] A. D. Boardman and K. Marinov, “Electromagnetic energy in a dispersive metamaterial,” *physical Review B*, vol. 73, p. 165110, 2006.
- [7] C. Kittel, “On the theory of ferromagnetic resonance absorption,” *Physical Review*, vol. 73, p. 155, 1948.
- [8] C. Kittel, “Theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic materials at microwave frequencies,” *Physical Review*, vol. 70, p. 281, 1946.
- [9] G. M. Hale and M. R. Querry, “Optical constants of water in the 200-nm to 200- μm wavelength region,” *Appl. Opt.*, vol. 12, p. 555, 1973.
- [10] S. Kedenburg, M. Vieweg, T. Gissibl, and H. Giessen, “Linear refractive index and absorption measurements of nonlinear optical liquids in the visible and near-infrared spectral region,” *Opt. Mater. Express*, p. 1588, 2012.
- [11] J. Kischkat, S. Peters, B. Gruska, M. Semtsiv, M. Chashnikova, M. Klinkmüller, O. Fedosenko, S. Machulik, A. Aleksandrova, G. Monastyrskiy, Y. Flores, and W. T. Masselink, “Mid-infrared optical properties of thin films of aluminum oxide, titanium dioxide, silicon dioxide, aluminum nitride, and silicon nitride,” *Appl. Opt.*, p. 6789, 2012.
- [12] L. Gao, F. Lemarchand, and M. Lequime, “Exploitation of multiple incidences spectrometric measurements for thin film reverse engineering,” *Opt. Express*, vol. 20, p. 15734, 2012.
- [13] I. H. Malitson, “Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica,” *J. Opt. Soc. Am.*, p. 1205, 1965.
- [14] M. A. Ordal, R. J. Bell, R. W. Alexander, L. L. Long, and M. R. Querry, “Optical properties of au, ni, and pb at submillimeter wavelengths,” *Appl. Opt.*, p. 744, 1987.
- [15] P. B. Johnson and R. W. Christy, “Optical constants of the noble metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 6, p. 4370, 1972.
- [16] N. Grady, N. Halas, and P. Nordlander, “Influence of dielectric function properties on the optical response of plasmon resonant metallic nanoparticles,” *Chemical Physics Letters*, vol. 399, p. 167, 2004.
- [17] H.-J. Hagemann, W. Gudat, and C. Kunz, “Optical constants from the far infrared to the x-ray region: Mg, al, cu, ag, au, bi, c, and al,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 65, p. 742, 1975.
- [18] E. J. Zeman and G. C. Schatz, “An accurate electromagnetic theory study of surface enhancement factors for silver, gold, copper, lithium, sodium, aluminum, gallium, indium, zinc, and cadmium,” *J. Phys. Chem.*, vol. 91, p. 634, 1987.

Capítulo 3

Metodología

En este capítulo se presentan la solución teórica de los problemas de dispersión de luz de partículas que se necesitará para el resto de esta tesis. En particular, se enfocará en esferas, esferas concéntricas y arreglos de esferas, que son problemas con solución exacta (teoría de Mie y teoría de Mie generalizada). También, para las primeras dos, la solución en el límite cuasi-estático, que es más sencilla y permitirá desarrollar nociones de la fotofísica de este tipo de problema, así como algunas aproximaciones que se desarrollarán más adelante. Estos sistemas, junto a los esferoides y cilindros (que no se abordará) forman el pequeño conjunto de geometrías que permiten resolver su interacción con la radiación de manera analítica. Para las otras geometrías se deben usar resoluciones numéricas, de las cuales se utilizará la aproximación de dipolos discretos, con lo que finaliza el presente capítulo.

3.1. Métodos empleados

3.1.1. La ecuación de Laplace

La ecuación de Poisson $\nabla^2\Phi = \rho/\epsilon_m = 0$, vincula el potencial eléctrico Φ con la densidad de cargas netas ρ en un dado volumen y la constante dieléctrica del material ϵ_m . Cuando no hay cargas netas y este potencial se expresa en coordenadas esféricas, esta ecuación se convierte en la ecuación de Laplace:

$$\nabla^2\Phi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial\Phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \text{sen}(\phi)} \frac{\partial}{\partial\phi} \left(\text{sen}(\phi) \frac{\partial\Phi}{\partial\phi} \right) + \frac{1}{r^2 \text{sen}^2(\phi)} \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\theta^2} \right) = 0$$

En este sistema de coordenadas r es la coordenada radial, θ es el ángulo azimutal (en el plano x-y desde el eje x positivo) y ϕ es el polar definido respecto al eje positivo z). Esta ecuación, como se verá, es de variables separables, por lo que se buscará una solución del tipo $\Phi = R(r)F(\phi)T(\theta)$. Haciendo este reemplazo y multiplicando por $r^2 \text{sen}(\theta)/(RFT)$:

$$\frac{\text{sen}^2(\phi)}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\text{sen}(\phi)}{F} \frac{d}{d\phi} \left(\text{sen}(\phi) \frac{dF}{d\phi} \right) + \frac{1}{T} \left(\frac{d^2T}{d\theta^2} \right) = 0$$

Como el último término depende sólo de θ y no de las restantes variables, debe ser igual a una constante, que por comodidad se escribirá como $-m^2$. Haciendo este reemplazo y dividiendo por $\text{sen}^2(\theta)$ se arriba a la expresión:

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{F \text{sen}(\phi)} \frac{d}{d\phi} \left(\text{sen}(\phi) \frac{dF}{d\phi} \right) + \frac{-m^2}{\text{sen}^2(\phi)} = 0$$

Por las mismas razones, se puede igualar el primer término a $l(l+1)$, luego si se multiplica por F y reordena:

$$\frac{1}{\text{sen}(\phi)} \frac{d}{d\phi} \left(\text{sen}(\phi) \frac{dF}{d\phi} \right) + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{\text{sen}^2(\phi)} \right) F = 0$$

Cambiando de variables $x = \cos(\phi)$ se arriba a la ecuación diferencial asociada de Legendre:

$$\frac{d}{dx} \left((1-x^2) \frac{dF}{dx} \right) + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{(1-x^2)} \right) F = 0$$

La solución de esta ecuación es una combinación lineal de polinomios asociados de Legendre $P_l^m(x)$ y funciones asociadas de Legendre de segundo tipo $Q_l^m(x)^{(1)}$. Esta solución debe ser convergente en todo el intervalo cerrado $-1 < x < 1$, por lo que no se considerará $Q_l^m(x)$ ya que $|Q_l^m(\pm 1)| \rightarrow \infty$. Los polinomios asociados de Legendre se pueden escribir así para un m positivo:

$$P_l^m(x) = (-1)^m (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l$$

y para un m negativo:

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x)$$

Nótese que estos polinomios tienen como factor la derivada $(l+m)$ -ésima de un polinomio de grado $2l$. Para poder evaluar una derivada $(l+m)$ -ésima, se debe asegurar que $l+m \geq 0$, y para que el valor de esta derivada no sea nulo $l+m \geq 2$. Por lo tanto sólo hay que considerar m entre $-l$ y l . Entonces la solución de la parte angular polar es:

$$F(\phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=l} a_{lm} P_l^m(\cos(\phi))$$

La parte radial $R(r)$ del potencial queda con la forma de una ecuación diferencial de Euler:

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) = l(l+1)$$

Esto se resuelve con la función de prueba $R = \sum_n c_n r^{n+e}$ donde e es un parámetro a determinar. Usando esta función de prueba en la ecuación diferencial y reordenando, se obtiene:

$$\sum_n c_n [(n+e)(n+e+1) - l(l+1)] r^{n+e} = 0$$

Para que esto se cumpla para cualquier potencia r^{n+e} , el factor entre corchetes debe ser cero. Esto conduce a una ecuación de segundo grado que tiene las soluciones $e_1 = l-n$ y $e_2 = -l-n-1$. Al reemplazar los valores hallados de e en la ecuación, r no es más potencia de n por lo que sólo quedan dos términos como demuestra la siguiente ecuación:

$$R(r) = \sum_n c_{n1} r^l + \sum_n c_{n2} r^{-l-1} = r^l \sum_n c_{n1} + r^{-l-1} \sum_n c_{n2} = c_1 r^l + c_2 r^{-l-1}$$

El último paso para terminar de construir el potencial eléctrico es la función azimutal $T(\theta)$:

$$\frac{1}{T} \left(\frac{d^2 T}{d\theta^2} \right) = -m^2$$

que se resuelve sencillamente como:

$$T(\theta) = \sum_m b_m e^{im\theta}$$

Ahora están dadas las condiciones para escribir la solución completa de la ecuación de Laplace:

$$\Phi = R(r)F(\phi)T(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=l} (A_{lm}r^l + B_{lm}r^{-l-1})P_l^m(\cos(\phi))e^{im\theta}$$

Donde A y B son los parámetros que absorben los coeficientes a_{lm} , b_m , c_1 y c_2 y deben ser determinados por las condiciones de contorno.

3.1.2. Una esfera en un campo constante

Se Considerará una esfera del material 1, sin carga eléctrica neta, en un ambiente m donde se aplica un campo eléctrico en la dirección de las z positivas $\vec{E}_i = E_0\hat{z}$, como se ilustra en la figura 3.1. Como el campo eléctrico es constante y no se considerarán materiales magnéticos, no habrá campos magnéticos en este problema. Los potenciales dentro y fuera de la esfera deben cumplir⁽²⁾:

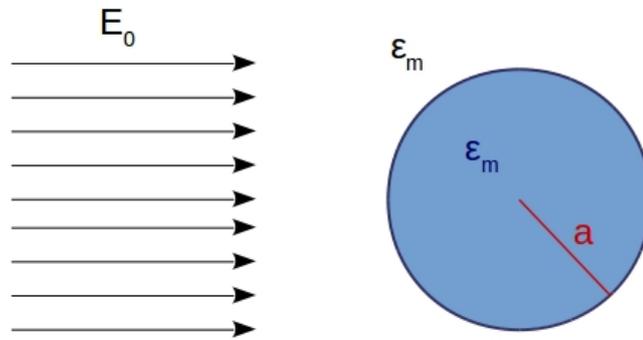


Figura 3.1: Esfera en un campo eléctrico constante.

$$\vec{E}_1 = -\nabla\Phi_1, \quad \vec{E}_2 = -\nabla\Phi_2$$

$$\nabla^2\Phi_1 = 0 \quad (r < a), \quad \nabla^2\Phi_2 = 0 \quad (r > a)$$

Este sistema se resuelve como se ha visto en la sección 3.1.1. Debido a la simetría azimutal del problema, se espera que el potencial no dependa del ángulo ϕ , por lo que se considerarán las soluciones de la ecuación de Legendre con $m = 0$. Ya que el potencial debe ser finito en el origen, se anulará para Φ_1 el término que decae como r^{-l-1} .

$$\Phi_1 = \sum_{l=0}^{\infty} (A_l r^l) P_l^0(\cos(\phi)) \quad (3.1)$$

$$\Phi_2 = \sum_{l=0}^{\infty} (B_l r^l + C_l r^{-l-1}) P_l^0(\cos(\phi)) \quad (3.2)$$

A distancias grandes de la esfera, el potencial no debe verse perturbado por ella, esto implica que $\Phi_2 \rightarrow -E_0 z = -E_0 r \cos(\phi)$ en el límite de $r \rightarrow \infty$, esto implica que $B_1 = -E_0$ y $B_{\neq 1} = 0$. El

resto de los coeficientes se determinan en el límite de $r \rightarrow a$, con las condiciones de contorno que se han mencionado en el capítulo anterior. Para ello se necesita el gradiente del potencial, que es $\vec{E} = -\nabla\Phi$ y a $\vec{D} = -\varepsilon\nabla\Phi$

$$\nabla\Phi = \left(\frac{\partial}{\partial r} \hat{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \hat{\phi} + \frac{1}{r \operatorname{sen}(\theta)} \frac{\partial}{\partial \phi} \hat{\phi} \right) \Phi$$

En este caso el último término es nulo, por lo que la continuidad de las componentes tangenciales del campo eléctrico en la superficie de la esfera ($r = a$) puede escribirse así:

$$-\frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_1}{\partial \phi} \Big|_{r=a} = -\frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_2}{\partial \phi} \Big|_{r=a} \quad (3.3)$$

Introduciendo en esta ecuación las expresiones para Φ_1 y Φ_2 se obtiene:

$$\begin{aligned} -A_1 a \operatorname{sen}(\phi) + \sum_{l=2}^{l=\infty} A_l a^l \frac{\partial P_l^0(\cos(\phi))}{\partial \phi} = \\ + E_0 a \operatorname{sen}(\phi) - C_1 a^{-2} \operatorname{sen}(\phi) + \sum_{l=2}^{l=\infty} C_l a^{-l-1} \frac{\partial P_l^0(\cos(\phi))}{\partial \phi} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Igualando los términos con igual dependencia angular, se deduce que:

$$A_1 = -E_0 + C_1 a^{-3} \quad (l < 2) \quad A_l = C_l a^{-2l-1} \quad (l \geq 2) \quad (3.5)$$

Se considerará ahora la continuidad de la componente normal (radial) del Desplazamiento eléctrico:

$$-\varepsilon_1 \frac{\partial \Phi_1}{\partial r} \Big|_{r=a} = -\varepsilon_m \frac{\partial \Phi_2}{\partial r} \Big|_{r=a} \quad (3.6)$$

Introduciendo en esta ecuación las expresiones para Φ_1 y Φ_2 se obtiene:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 A_1 \cos(\phi) + \sum_{l=2}^{l=\infty} \varepsilon_1 A_l l a^{l-1} P_l^0(\cos(\phi)) = \\ -\varepsilon_m E_0 \cos(\phi) - 2\varepsilon_m C_1 a^{-3} \cos(\phi) + \sum_{l=2}^{l=\infty} \varepsilon_m C_l (-l-1) a^{-l-2} P_l^0(\cos(\phi)) \end{aligned}$$

Igualando los términos con igual dependencia angular se deduce que:

$$A_1 = (-E_0 - 2C_1 a^{-3}) \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_1} \quad (l < 2) \quad A_l = \frac{-l-1}{l} C_l a^{-2l-1} \quad (l \geq 2) \quad (3.7)$$

Nótese que las ecuaciones 3.5 y 3.7 para $l > 2$ sólo se satisfacen si $A_l = C_l = 0$. Sin embargo para $l < 2$ estas ecuaciones forman un sistema determinado, del cual se obtiene fácilmente:

$$A_1 = -E_0 \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m}$$

$$C_1 = -E_0 \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} a^3$$

Finalmente el potencial dentro y fuera de la esfera resultan:

$$\Phi_1 = -E_0 \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} r \cos(\phi)$$

$$\Phi_2 = -E_0 r \cos(\phi) + E_0 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} a^3 \frac{\cos(\phi)}{r^2}$$

Un dipolo ideal (dos cargas iguales separadas infinitesimalmente) en un medio m , tiene un potencial dado por su momento dipolar P según:

$$\Phi_d = \frac{\vec{P} \cdot \vec{r}}{4\pi\epsilon_m r^3} = \frac{P \cos(\phi)}{4\pi\epsilon_m r^2}$$

Nótese que este potencial es proporcional al segundo término del potencial de la esfera. Esto implica que la respuesta inducida en la esfera por un campo estático es un dipolo ideal. Por lo que el momento dipolar de la esfera es:

$$\vec{P} = 4\pi a^3 \epsilon_m \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 + 2\epsilon_m} E_0$$

La polarizabilidad α es la medida de cuán fácil resulta provocar un momento dipolar eléctrico a un objeto, aplicando un campo \vec{E}_i . Su expresión matemática es $\vec{P} = \epsilon_m \alpha \vec{E}_i$. Por lo tanto, la polarizabilidad de la esfera es:

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 + 2\epsilon_m} \quad (3.8)$$

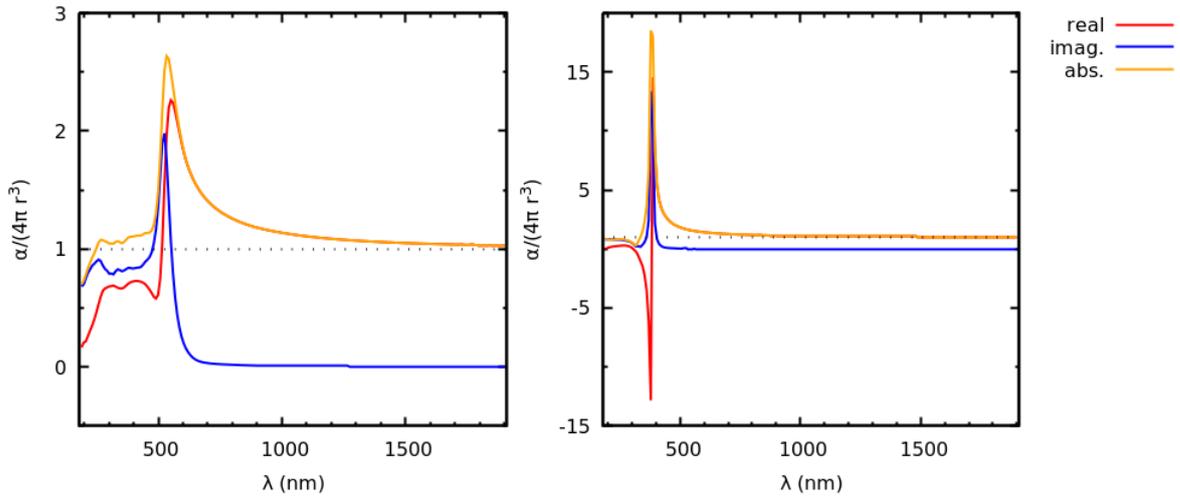


Figura 3.2: Polarizabilidad relativa al tamaño $\alpha/4\pi a^3$ en el límite cuasiestático. **Arriba:** Esferas de oro. **Abajo:** Esferas de plata

La figura 3.2 muestra la polarizabilidad relativa al factor $4\pi a^3$ para oro y plata, para independizarse del tamaño de la esfera. Los índices de refracción fueron tomados de la bibliografía⁽³⁾. Los máximos en estas figuras se corresponden con las resonancias de plasmón superficial. Nótese la similitud con la figura 2.6, donde se discutían los plasmones volumétricos. La parte real de la polarizabilidad cambia rápidamente en la condición de resonancia (en el oro esto casi no se percibe por las transiciones interbanda), mientras que la parte imaginaria tiene un máximo. A longitudes de onda larga (o frecuencias pequeñas) la polarizabilidad tiende a la unidad, mientras que en límite opuesto tiende a cero. Ésta parte imaginaria es la que determinará la diferencia de fase entre la onda incidente y la onda de respuesta y está asociada a la magnitud de las pérdidas de energía, como se discutió en la sección 2.2.1. Un corolario importante que se puede inferir de esta figura, o de considerar la fórmula de Drude en la expresión de la polarizabilidad, es que la parte imaginaria de la polarizabilidad tiende a cero rápidamente conforme aumenta λ luego de la resonancia, mientras que la parte real tiende a la unidad de una forma más lenta. Esto implica que, hacia el infrarrojo, las pérdidas son bajas, mientras que las polarizabilidades son aún apreciables.

3.1.3. La aproximación cuasi-estática

Nuestro interés es describir la dispersión de la luz por partículas, entendiéndose que la luz es un campo electromagnético que cambia en el espacio y el tiempo. Particularmente se abordarán los problemas donde la luz incidente es una onda plana. Los resultados de la sección anterior, pueden ser utilizados para este propósito bajo ciertas condiciones. Si se considera que la esfera es mucho menor que la longitud de onda incidente $a \ll \lambda$, la esfera percibe un campo eléctrico efectivo aproximadamente constante, lo cual hace que la parte espacial de estos problemas sea análoga. Como en el problema de la esfera en un campo constante, ninguna de las operaciones involucra al tiempo, si se quisiera incluir una dependencia temporal armónica sólo bastará con hacer el reemplazo $E_0 \rightarrow E_0 \exp(-i\omega t)$ y considerar que las constantes dieléctricas son función de la frecuencia. De esta forma, el momento dipolar de un dipolo ideal situado en el origen se puede expresar como:

$$\vec{P}(t) = \vec{P}_0 e^{-i\omega t}$$

Como el dipolo inducido oscila, debe irradiar⁽⁴⁾,⁽⁵⁾. En cada punto \vec{r} donde se evalúa el campo habrá un retardo respecto al campo en el origen del dipolo. Este retardo es $\Delta t = r/v$, donde v es la velocidad en la que se propaga la onda en el medio. Con esta consideración, el argumento del factor exponencial del dipolo es $-i\omega(t - r/v) = i(kr - \omega t)$, donde $k = \omega/v = \omega N/c$ es la norma del vector de onda en el medio, que es real ya que se estudiarán medios no absorbentes. El hecho de tener un dipolo cambiando en el tiempo, permite calcular el campo magnético proporcional al rotacional de este nuevo potencial eléctrico, con este campo magnético se calcula el campo eléctrico⁽⁶⁾.

$$\begin{aligned} \vec{H}_s(\vec{r}, t) &= \frac{k^2}{4\pi(\varepsilon_m \mu_m)^{1/2}} \frac{e^{i(kr - \omega t)}}{r} \left(1 - \frac{1}{ikr}\right) (\hat{r} \times \vec{p}) \\ \vec{E}_s(\vec{r}, t) &= \frac{e^{i(kr - \omega t)}}{4\pi\varepsilon_m} \left\{ \frac{k^2}{r} (\hat{r} \times \vec{p}) \times \hat{r} + [3\hat{r}(\hat{r} \cdot \vec{p}) - \vec{p}] \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2}\right) \right\} \end{aligned} \quad (3.9)$$

En el campo lejano se puede aproximar sólo considerando términos de orden r^{-1} o mayores. En este caso, el único término a considerar es perpendicular al momento dipolar. Con esto se puede reescribir el campo eléctrico para que tenga la forma de la ecuación 2.25, en función del vector de amplitudes \vec{T} . Considerando que la onda plana se propaga en una dirección \vec{x} , perpendicular a la dirección de polarización \hat{P} (la misma dirección que el campo eléctrico).

$$\begin{aligned} \vec{E}_s(\vec{r}, t) &= \frac{e^{ikr - i\vec{x} \cdot \vec{r}}}{-ikr} \vec{T} E, \quad E = E_0 e^{i(\vec{x} \cdot \vec{r} - \omega t)} \\ \vec{T} &= \frac{ik^3 \alpha}{4\pi} \hat{r} \times (\hat{r} \times \hat{P}) \end{aligned}$$

Con esta expresión se pueden calcular los coeficientes de extinción y dispersión según las ecuaciones 2.28 y 2.26, obteniéndose:

$$\begin{aligned} C_{ext} &= k \text{Im}\{\alpha\} = 4\pi k a^3 \text{Im} \left\{ \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} \right\} \\ C_{sca} &= \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} \right|^2 \end{aligned} \quad (3.10)$$

La magnitud de la polarizabilidad determinará la amplitud del campo, así como la cantidad de potencia que se dispersa y se disipa en el campo lejano. Su influencia será máxima cuando su denominador se anule, lo cual es la condición de resonancia de plasmón superficial del sistema. Si se supone que la parte imaginaria de ε_1 es pequeña, esto se cumple aproximadamente cuando $\varepsilon_1^{real} = -2\varepsilon_m$, esta relación es conocida como condición de resonancia de Frölich⁽⁷⁾.

3.1.4. Teoría de Mie

Se estudiará nuevamente el problema de la dispersión de luz por una esfera de un dado material, pero ahora se dará la solución exacta para esferas de cualquier radio⁽²⁾, que es un poco más compleja que para el límite cuasi-estático. Nuestro punto de partida serán las ecuaciones vectoriales de onda (ecuación 2.23) para un medio lineal, isotrópico, homogéneo y no absorbente. La solución a estas ecuaciones se encuentra a partir de construir un vector \vec{M} a partir de un vector constante \vec{c} arbitrario y una función escalar ψ de la siguiente manera:

$$\vec{M} = \nabla \times (\vec{c}\psi)$$

Al estar definido por un rotor, la divergencia de \vec{M} será nula. También se puede escribir $\vec{M} = -\vec{c} \times \nabla\psi$, para notar que \vec{c} es perpendicular a \vec{M} . Si se plantea la ecuación vectorial de onda para \vec{M} se obtiene:

$$\nabla^2 \vec{M} - k^2 \vec{M} = \nabla \times [\vec{c}(\nabla^2 \psi + k^2 \psi)] = 0$$

Lo cual implica que se cumple la ecuación escalar de onda:

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0$$

Si a partir de \vec{M} , se construye un vector \vec{N} tal que:

$$\vec{N} = \frac{\nabla \times \vec{M}}{k}$$

que también tiene divergencia nula, satisface la ecuación escalar de onda y cumple que $\nabla \times \vec{N} = k\vec{M}$. Entonces, estos vectores \vec{N} y \vec{M} cumplen todos los requerimientos para satisfacer las ecuaciones de Maxwell: tienen divergencia nula, son ortogonales entre sí y cada uno es proporcional al rotor del otro.

Como para este problema se debe trabajar nuevamente en coordenadas esféricas, una buena elección para \vec{c} es \vec{r} , ya que así \vec{M} será solución de la ecuación vectorial de onda en este sistema de coordenadas. Además \vec{M} será tangencial a cualquier esfera definida por un \vec{r} constante.

La ecuación escalar de onda, se diferencia de la ecuación de Laplace en $k^2\psi$. En el proceso de separación de variables se dejará este sumando en la parte radial, de tal modo de usar las mismas funciones angulares. La ecuación radial es entonces:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + [k^2 r^2 - l(l+1)]R = 0 \quad (3.11)$$

Si se introduce la variable adimensional $\rho = kr$ y se define la función $Z = R\rho^{1/2}$, se puede reescribir esta ecuación como

$$\rho \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{dZ}{d\rho} \right) + [\rho^2 - (l+1/2)^2]Z = 0$$

Esta es la ecuación diferencial de Bessel⁽¹⁾, que tiene dos soluciones linealmente independientes: las funciones de Bessel de primer tipo $J_{l+1/2}$ y las de segundo tipo $Y_{l+1/2}$, que son de orden $l+1/2$. Las soluciones de la ecuación 3.11 son las funciones esféricas de Bessel:

$$j_l(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} j_{l+1/2}(\rho)$$

$$y_l(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} y_{l+1/2}(\rho)$$

Los primeros dos órdenes de estas funciones son:

$$j_0(\rho) = \frac{\text{sen}\rho}{\rho}, \quad j_1(\rho) = \frac{\text{sen}\rho}{\rho^2} - \frac{\text{cos}\rho}{\rho}$$

$$y_0(\rho) = \frac{-\text{cos}\rho}{\rho}, \quad y_1(\rho) = \frac{-\text{cos}\rho}{\rho^2} - \frac{\text{sen}\rho}{\rho}$$

También se puede definir las funciones de Bessel de tercer tipo (o funciones de Hankel) $h_n^{(1)}(\rho)$ y $h_n^{(2)}(\rho)$ como las combinaciones linealmente independientes de estas funciones:

$$h_l^{(1)}(\rho) = j_l(\rho) + iy_l(\rho), \quad h_l^{(2)}(\rho) = j_l(\rho) - iy_l(\rho)$$

Cualquiera de estos tres tipos de función, que se notará por $z_n(\rho)$, cumplen la siguiente relación de recurrencia:

$$z_{l-1}(\rho) + z_{l+1}(\rho) = \frac{2l+1}{\rho} z_l(\rho)$$

Nótese que todas las funciones $y_n(\rho)$ tienden a $-\infty$ cuando $\rho \rightarrow 0$, por lo que no serán buenas soluciones para los campos en el interior de la esfera. En el exterior de la esfera se debe considerar las funciones de tercer tipo, que tienen el siguiente comportamiento asintótico para $\vec{r} \rightarrow \infty$:

$$h_l^{(1)}(\rho) \sim \frac{(-i)^l e^{ikr}}{ikr}, \quad h_l^{(2)}(\rho) \sim \frac{i^l e^{-ikr}}{ikr}$$

Nótese también que $h_l^{(1)}$ corresponde a una onda esférica saliente, mientras que $h_l^{(2)}$ es entrante. Como van a representar a los campos dispersados (salientes), sólo se considerará $h_l^{(1)}$.

También se distinguirá entre las funciones azimutales $\exp(im\theta)$ las funciones linealmente independientes:

$$T(\theta)_p = \cos(m\theta), \quad T(\theta)_i = \text{sen}(m\theta)$$

Donde los subíndices p e i denotan par e impar respectivamente.

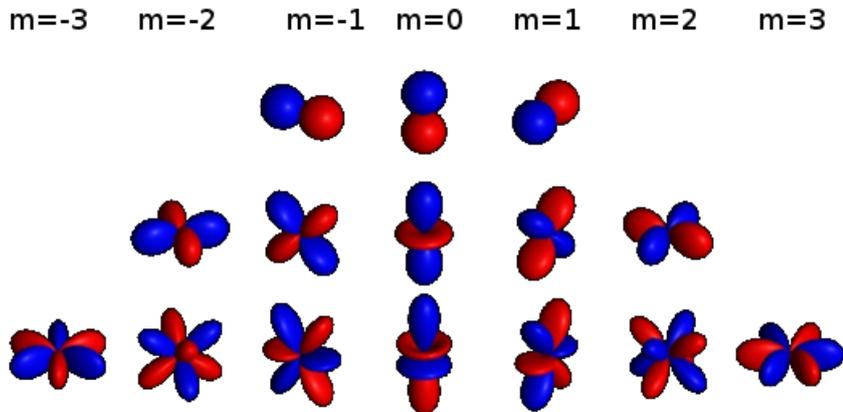


Figura 3.3: Armónicos esféricos reales. Si $m > 0$ el armónico esférico es proporcional a $\text{sen}(m\theta)$ y se le llama par. Si $m < 0$ el armónico esférico es proporcional a $\text{cos}(m\theta)$ y se le llama impar.

Ahora se puede representar en el espacio con los armónicos esféricos reales, es decir la parte angular de la solución de Mie. Estos armónicos esféricos están representados en la figura 3.3 y son todos ortogonales entre sí.

Entonces, las funciones que satisfacen la ecuación escalar de onda son:

$$\psi_{pml} = \cos(m\theta)P_l^m(\cos\phi)z_n(kr)$$

$$\psi_{iml} = \sen(m\theta)P_l^m(\cos\phi)z_n(kr)$$

Con estas funciones se generan los armónicos esféricos vectoriales:

$$\begin{aligned}\vec{M}_{pml} &= \nabla \times (\vec{r}\psi_{pml}), & \vec{M}_{iml} &= \nabla \times (\vec{r}\psi_{iml}) \\ \vec{N}_{pml} &= \frac{\nabla \times \vec{M}_{pml}}{k}, & \vec{N}_{iml} &= \frac{\nabla \times \vec{M}_{iml}}{k}\end{aligned}\quad (3.12)$$

3.1.5. Coeficientes y secciones eficaces

Como en el caso de la esfera en el límite cuasi-estático, ahora resta hallar los coeficientes que multiplican a las funciones linealmente independientes, utilizando las condiciones de contorno; Debido a la complejidad de este problema, no se deducirán estas expresiones, sólo se comentarán sus resultados. Primeramente se presentan la expansión del campo incidente en los mismos armónicos esféricos vectoriales⁽²⁾

$$\begin{aligned}\vec{E}_i &= \sum_{l=1}^{\infty} E_l (\vec{M}_{i1l}^{(1)} - i\vec{N}_{p1l}^{(1)}) \\ \vec{H}_i &= \frac{-k_1}{\omega\mu_1} \sum_{l=1}^{\infty} E_l (\vec{M}_{p1l}^{(1)} + i\vec{N}_{i1l}^{(1)})\end{aligned}$$

Donde los superíndices (1) indican que la función radial es j_n y se ha definido a $E_l = i^l E_0 (2l + 1) / [l(l + 1)]$. Nótese que en esta expansión, por ortogonalidad se anularon todos los coeficientes con $m \neq 1$. La continuidad de las componentes tangenciales del campo eléctrico y magnético en $r = a$, junto con la ortogonalidad de los armónicos esféricos y la forma de la expansión del campo incidente, van a dar la forma de la expresión de los campos campos internos y dispersados como:

$$\vec{E}_1 = \sum_{l=1}^{\infty} E_l (c_l \vec{M}_{i1l}^{(1)} - id_l \vec{N}_{p1l}^{(1)}) \quad (3.13)$$

$$\vec{H}_1 = \sum_{l=1}^{\infty} E_l (d_l \vec{M}_{p1l}^{(1)} + ic_l \vec{N}_{i1l}^{(1)}) \quad (3.14)$$

$$\vec{E}_s = \sum_{l=1}^{\infty} E_l (ia_l \vec{N}_{p1l}^{(3)} - b_l \vec{M}_{i1l}^{(3)}) \quad (3.15)$$

$$\vec{H}_s = \sum_{l=1}^{\infty} E_l (ib_l \vec{N}_{i1l}^{(3)} + a_l \vec{M}_{p1l}^{(3)}) \quad (3.16)$$

Para un dado l hay que hallar los cuatro coeficientes a_l , b_l , c_l y d_l por lo tanto, se escribirá la continuidad de la componente normal de los campos en cuatro ecuaciones:

$$E_{i\theta} + E_{s\theta} = E_{1\theta}, \quad H_{i\theta} + H_{s\theta} = H_{1\theta}$$

$$E_{i\phi} + E_{s\phi} = E_{1\phi}, \quad H_{i\phi} + H_{s\phi} = H_{1\phi}$$

Este sistema de ecuaciones tiene la siguiente solución, en función de $m = N_1/N$ (el índice de refracción del material relativo al medio) y el parámetro de tamaño $x = 2\pi a/\lambda$:

$$\begin{aligned}
a_l &= \frac{\mu m^2 j_l(mx)[xj_l(x)]' - \mu_1 h_l(x)[mxj_l(mx)]'}{\mu_1 m^2 j_l(mx)[xh_l^{(1)}(x)]' - \mu h_l^{(1)}(x)[mxj_l(mx)]'} \\
b_l &= \frac{\mu_1 j_l(mx)[xj_l(x)]' - \mu j_l(x)[mxj_l(x)]'}{\mu_1 j_l(mx)[xh_l^{(1)}(x)]' - \mu h_l^{(1)}(x)[mxj_l(mx)]'} \\
c_l &= \frac{\mu_1 j_l(x)[xh_l^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_l^{(1)}(x)[xj_l(x)]'}{\mu_1 j_l(mx)[xh_l^{(1)}(x)]' - \mu h_l^{(1)}(x)[mxj_l(mx)]'} \\
d_l &= \frac{\mu_1 m j_l(x)[xh_l^{(1)}(x)]' - \mu_1 m h_l^{(1)}(x)[xj_l(x)]'}{\mu m^2 j_l(mx)[xh_l^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_l^{(1)}(x)[mxj_l(mx)]'}
\end{aligned}$$

Una vez obtenidos los cuatro coeficientes el problema está resuelto. Ahora sólo resta calcular $\langle S_{ext} \rangle$ y $\langle S_{sca} \rangle$ para obtener los coeficientes de extinción y de dispersión, que en este caso es más sencillo que buscar el vector de amplitudes. Este procedimiento arroja como resultado:

$$\begin{aligned}
C_{sca} &= \frac{W_{sca}}{I_i} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2n+1)(|a_l|^2 + |b_l|^2) \\
C_{ext} &= \frac{W_{ext}}{I_i} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2n+1) Re \{a_l + b_l\}
\end{aligned}$$

Nótese que la cantidad global de potencia disipada en el campo lejano por la onda dispersada (siempre positiva) y por la extinguida, está dada por la magnitud compleja de los coeficientes a_l y b_l . El valor de estos coeficientes resulta del cociente entre funciones acotadas, es decir: que se harán infinitas en algunos pares de valores $(x, m)_r$ particulares que hagan a sus denominadores anularse, si los hay. Nótese que a_l y d_l comparten el mismo denominador y también b_l con c_l . En el límite en que se anule el denominador de a_l y d_l se pueden desprestigiar de las sumatorias los demás términos (los b_l , c_l y todos los que tengan distinto l); así, para un dado l se puede aproximar:

$$\begin{aligned}
\vec{E}_s &= ia_l \vec{N}_{p1l}^{(3)}, & \vec{E}_1 &= a_l \vec{M}_{p1l}^{(3)} \\
\vec{H}_s &= -id_l \vec{N}_{p1l}^{(1)}, & \vec{E}_1 &= d_l \vec{M}_{p1l}^{(1)} \\
C_{sca} &= \frac{2\pi}{k^2} (2n+1) |a_l|^2, & C_{ext} &= \frac{2\pi}{k^2} (2n+1) Re \{a_l\}
\end{aligned}$$

De igual manera, en el límite en que se anule el denominador de b_l y c_l se pueden hacer las siguientes aproximaciones:

$$\begin{aligned}
\vec{E}_s &= -b_l \vec{M}_{i1l}^{(3)}, & \vec{E}_1 &= ib_l \vec{N}_{i1l}^{(3)} \\
\vec{H}_s &= c_l \vec{M}_{i1l}^{(1)}, & \vec{E}_1 &= id_l \vec{N}_{i1l}^{(1)} \\
C_{sca} &= \frac{2\pi}{k^2} (2n+1) |b_l|^2, & C_{ext} &= \frac{2\pi}{k^2} (2n+1) Re \{b_l\}
\end{aligned}$$

En estas condiciones se obtienen las mayores amplitudes de los campos electromagnéticos, lo cual implica las mayores polarizaciones, es decir: los mayores acoplamientos entre la radiación incidente y la respuesta de la esfera. Los modos de oscilación, dados por la forma en el espacio de los vectores armónicos serán llamados plasmones localizados. Se volverá sobre este punto al final del capítulo y en el capítulo 4, pero ahora basta decir que, en términos generales, uno nunca puede alcanzar físicamente a la resonancia, pero sí a sus cercanías, por lo que no se puede obtener físicamente un

campo electromagnético de respuesta infinito, sin embargo en algunas condiciones sí se obtienen campos muy intensos.

Lejos de estas resonancias, hay que considerar más términos en las sumatorias de los coeficientes de dispersión, extinción y en los campos, por lo que la relación entre C_{ext} , C_{sca} , y distribución en el espacio de los campos se vuelve mas compleja, y resulta en intensidades más bajas.

3.1.6. Depolarización dinámica y decaimiento radiativo

Ya que se ha establecido la respuesta óptica de una esfera en la aproximación cuasiestática y la solución exacta al problema, ahora se trazará el camino de unión de estas teorías, para identificar los fenómenos físicos que las hacen diferir. Se empezará por comparar las polarizabilidades dipolares en la teoría de Mie con la del límite cuasiestático.

La polarizabilidad del modo dipolar en la teoría de Mie es⁽⁸⁾.

$$\alpha = \frac{i6\pi}{k^3} a_1$$

Ahora se buscará una aproximación que sea una expresión más sencilla para el coeficiente a_1 . En bibliografía hay una gran variedad de aproximaciones a este coeficiente^(2,9-11), de las cuales la más sencilla de analizar (y una de las que tiene mejor convergencia) resulta en expandir este coeficiente en series de Padè hasta orden [3/3] de (ka) ⁽¹²⁾, esto es:

$$a_1 = -i \frac{2m^2 - 1}{3m^2 + 2} \left[1 - \frac{3m^2 - 2}{5m^2 - 1} (ka)^2 + i \frac{2m^2 - 1}{3m^2 + 2} (ka)^3 \right]^{-1} (ka)^3$$

Por lo que la polarizabilidad queda

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \left[1 - \frac{3m^2 - 2}{5m^2 - 1} (ka)^2 + i \frac{2m^2 - 1}{3m^2 + 2} (ka)^3 \right]^{-1}$$

Como $m^2 = \varepsilon_1/\varepsilon_m$, si se compara esta ecuación con la 3.8, que da la polarizabilidad de una esfera en el límite cuasiestático, se notará de que esta versión mejorada tiene tres términos en el denominador⁽¹³⁾. El primero, es igual al término del límite cuasiestático. El segundo, de orden $(ka)^2$, es la depolarización dinámica o efecto de retardo, y crece con el cociente entre el radio de la esfera y la longitud de onda al cuadrado. Está relacionado con la despolarización de la radiación a lo largo de la superficie de la partícula como consecuencia del tamaño definido de la partícula en comparación con la longitud de onda de la radiación incidente. El tercer término es el decaimiento radiativo y describe la emisión espontánea de radiación por parte del dipolo inducido, es proporcional al volumen de la esfera.

El valor imaginario de la polarizabilidad va a determinar la extinción de la partícula, mientras que el módulo cuadrado a su dispersión. Todos los términos, es decir la polarización cuasi-estática, la depolarización dinámica y el decaimiento radiativo contribuyen a la dispersión de luz. Si el material de la esfera es no absorbente, los primeros dos términos de este denominador son reales, por lo que sólo el término de decaimiento radiativo contribuye a la extinción. Al haber extinción y dispersión distintas, hay absorción de energía.

Si el material absorbe, todos los términos son complejos y contribuyen a la absorción, dispersión y extinción de luz. La condición de resonancia ahora será distinta que en límite cuasiestático y dependiente del tamaño. Con el aumento de tamaño, la condición de resonancia se desplaza hacia el rojo por la depolarización dinámica (proporcional a la superficie de la esfera) y se ensancha debido su parte imaginaria, mientras que por el decaimiento radiativo (proporcional al volumen de la esfera) prácticamente sólo se ensancha.

3.1.7. Condiciones extra de contorno: esferas concéntricas

Una vez discutidas las soluciones para partículas esféricas en el límite cuasi-estático, como la solución exacta de Mie. Sin necesidad de consideraciones extra, se pueden extender estas soluciones

a esferas concéntricas imponiendo nuevas condiciones de contorno en las interfases⁽²⁾. Se resolverá sólo dos esferas concéntricas, pero puede extenderse a tantas esferas como uno desee. Se llamará 1 al medio de la esfera interior (con radio a y constante dieléctrica ε_1), 2 a la exterior (radio b , constante dieléctrica ε_2) y 3 al medio externo no absorbente (ε_m).

En el límite cuasi-estático además de las soluciones 3.1 y 3.2, se necesitan la solución en el medio 3, que es análoga a la del medio 2:

$$\Phi_3 = \sum_{l=0}^{l=\infty} (D_l r^l + E_l r^{-l-1}) P_l^0(\cos(\phi)) \quad (3.17)$$

En este caso al tomar el límite $r \rightarrow \infty$ se deduce que $D_1 = -E_0$ y teniendo en cuenta que $D_{\neq 1} = 0$. B_l quedará por determinarse con las otras condiciones de contorno. Además de 3.3 y 3.6 se necesitan condiciones de contorno idénticas en $r = b$. Nuevamente, con estas ecuaciones se pueden plantear dos sistemas de cuatro ecuaciones, uno para $l < 2$ que es el que se escribe a continuación, y otro para $l \geq 2$, que sólo tiene la solución trivial.

$$\begin{aligned} A_1 &= B_1 + C_1 a^{-3} \\ \varepsilon_1 A_1 &= \varepsilon_2 (B_1 - 2C_1 a^{-3}) \\ B_1 + C_1 b^{-3} &= -E_0 + E_1 b^{-3} \\ \varepsilon_2 (B_1 - 2C_1 b^{-3}) &= \varepsilon_m (-E_0 - 2E_1 b^{-3}) \end{aligned}$$

Al resolver este sistema de ecuaciones se hallan los coeficientes. De los cuales E_1 será proporcional a la polarizabilidad de la esfera recubierta.

$$\begin{aligned} E_1 &= E_0 b^3 \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_m)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) + f(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_m + 2\varepsilon_2)}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) + f(2\varepsilon_2 - 2\varepsilon_m)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} = E_0 b^3 \frac{\nu}{\delta} \\ \alpha &= 4\pi b^3 \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_m)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) + f(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_m + 2\varepsilon_2)}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) + f(2\varepsilon_2 - 2\varepsilon_m)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} = 4\pi b^3 \frac{\nu}{\delta} \end{aligned} \quad (3.18)$$

Donde $f = a^3/b^3$ es la fracción de volumen de la esfera interior. Nótese que si $\varepsilon_2 = \varepsilon_1$, o $f \rightarrow 0$ se obtiene la solución de una esfera de radio b en el límite cuasi-estático. Si $\varepsilon_2 = \varepsilon_m$ se obtiene la de una esfera de radio a y constante dieléctrica ε_1 . Se ha definido como ν al numerador de las fracciones de las dos ecuaciones anteriores y δ al denominador para simplificar las expresiones que siguen, para los restantes coeficientes:

$$\begin{aligned} C_1 &= E_0 a^3 \frac{(\nu - \delta)}{[f(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) - (\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2)]\delta} \\ B_1 &= -E_0 \frac{(\nu - \delta)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2)}{[f(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) - (\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2)](\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\delta} \\ A_1 &= E_0 \frac{(\nu - \delta)}{[f(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) - (\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2)]\delta} \left(1 - \frac{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2)}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \right) \end{aligned}$$

Como se ha mostrado, todos estos coeficientes tienen al denominador común δ , por lo que al anularlo (condición de resonancia) todos los términos que componen los campos en los tres medios tienden a infinito.

Para extender la teoría de Mie para esferas concéntricas se usarán las mismas definiciones para los campos en el interior de la esfera interna de radio a (eqs 3.13, 3.14, 3.15 y 3.16), a las cuales se agregan las correspondientes a la esfera exterior, de radio b :

$$\vec{E}_1 = \sum_{l=1}^{\infty} E_l (f_l \vec{M}_{i1l}^{(1)} - i g_l \vec{N}_{p1l}^{(1)} + v_l \vec{M}_{i1l}^{(2)} - i w_l \vec{N}_{p1l}^{(2)}) \quad (3.19)$$

$$\vec{H}_1 = \sum_{l=1}^{\infty} E_l (g_l \vec{M}_{p1l}^{(1)} + i f_l \vec{N}_{i1l}^{(1)} + w_l \vec{M}_{p1l}^{(2)} + i v_l \vec{N}_{i1l}^{(2)}) \quad (3.20)$$

Donde el superíndice (2) indica que la función de Bessel que define al armónico vectorial es $y_l(k_2 r)$. De manera análoga al caso cuasi-estático se pueden replantear las condiciones de contorno para llegar a un sistema de ecuaciones que permita determinar todos los coeficientes. Para ello es necesario definir las funciones de Ricatti-Bessel, así como dos funciones auxiliares para acortar la notación:

Las funciones de Ricatti-Bessel son:

$$\psi(\rho) = \rho j_l(\rho), \quad \xi(\rho) = \rho h_l^{(1)}(\rho), \quad \chi(\rho) = \rho y_l(\rho)$$

Y las funciones auxiliares, en función de $m_1 = N_1/N$, $x = 2\pi a/\lambda$ y $y = 2\pi b/\lambda$

$$A_l = \frac{m_2 \psi_l(m_2 x) \psi_l'(m_1 x) - m_1 \psi_l'(m_2 x) \psi_l(m_1 x)}{m_2 \chi_l(m_2 x) \psi_l'(m_1 x) - m_1 \chi_l'(m_2 x) \psi_l(m_1 x)}$$

$$B_l = \frac{m_2 \psi_l(m_1 x) \psi_l'(m_2 x) - m_1 \psi_l(m_2 x) \psi_l'(m_1 x)}{m_2 \chi_l'(m_2 x) \psi_l(m_1 x) - m_1 \psi_l'(m_1 x) \chi_l(m_2 x)}$$

Los coeficientes a_l y b_l quedan dados por:

$$a_l = \frac{\psi_l(y) [\psi_l'(m_2 y) - A_l \chi_l(m_2 y)] - m_2 \psi_l'(y) [\psi_l(m_2 y) - A_l \chi_l(m_2 y)]}{\xi_l(y) [\psi_l'(m_2 y) - A_l \chi_l(m_2 y)] - m_2 \xi_l'(y) [\psi_l(m_2 y) - A_l \chi_l(m_2 y)]}$$

$$b_l = \frac{m_2 \psi_l(y) [\psi_l'(m_2 y) - B_l \chi_l(m_2 y)] - \psi_l'(y) [\psi_l(m_2 y) - B_l \chi_l(m_2 y)]}{m_2 \xi_l(y) [\psi_l'(m_2 y) - B_l \chi_l(m_2 y)] - \xi_l'(y) [\psi_l(m_2 y) - B_l \chi_l(m_2 y)]}$$

Los restantes coeficientes requieren de definir las derivadas logarítmicas de las funciones de Ricatti-Bessel, sus relaciones de recurrencia y dos nuevas funciones auxiliares para evitar errores numéricos en la implementación computacional. Esto excede los propósitos de este texto, por lo que el lector interesado puede recurrir a las definiciones de estas funciones dadas en⁽²⁾, y la expresión para los restantes coeficientes en⁽¹⁴⁾.

Análogamente al límite cuasi-estático, si $m_1 = m_2$ entonces $A_l = B_l = 0$ y tanto a_l como b_l tienen expresiones equivalentes a las de una esfera de radio b . En el límite de $a \rightarrow 0$. Si $m_2 = 1$ se obtienen los coeficientes de una esfera de radio a e índice m_1 . En ambos casos el límite de $b \rightarrow a$ no conduce a la polarizabilidad de una esfera, esto es así porque los 'quebres' del campo eléctrico introducidos por la condiciones de contorno radial (\vec{E} no es derivable en $r = a$ y en $r = b$), le otorga propiedades dispersivas muy particulares al sistema. De hecho, si la esfera exterior o coraza es metálica, cuanto más angosta sea, más intensa será su resonancia plasmónica y estará más desplazada hacia el infrarrojo.

3.1.8. Solución de Mie generalizada a múltiples partículas (GMM).

El problema de scattering electromagnético de un sistema formado por muchas partículas, posee características distintivas, en comparación con el scattering de una sola partícula. El desarrollo del teorema de la adición para armónicos esféricos hizo posible resolver analíticamente el problema de dispersión de luz por un agregado de esferas con una orientación fija. En esta sección se resume la solución analítica de campo lejano para este problema, la cual es una extensión de la teoría de Mie y se conoce como GMM (del inglés: Generalized Multiparticle Mie-solution, solución de Mie generalizada para múltiples partículas), que fué propuesta por Xu en⁽¹⁵⁾ y completada en⁽¹⁶⁾ y⁽¹⁷⁾. La figura 3.4 ilustra el problema que se abarcará para un dímero de esferas.

Según el teorema de traslación, cada armónico vectorial \vec{M}_{ml} y \vec{N}_{ml} puede expresarse combinación lineal entre ellos pero en un sistema centrado en otro origen \vec{M}'_{ml} y \vec{N}'_{ml} ⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾. Abandonado el uso de los subíndices par o impar (p o i) para simplificar la notación, estos armónicos pueden escribirse como:

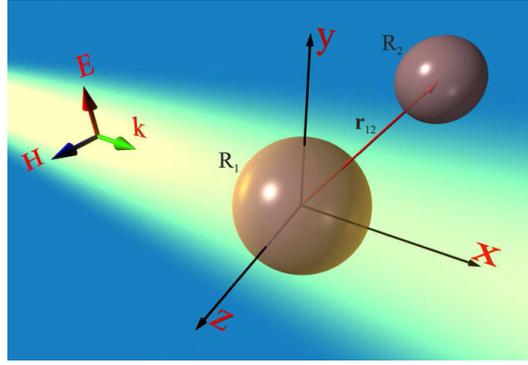


Figura 3.4: Dispersión de luz por un dímero de esferas. Figura tomada de la bibliografía⁽¹⁸⁾.

$$\vec{M}_{ml} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\nu}^{\nu} AO_{\mu\nu}^{ml} \vec{M}'_{ml} + BO_{\mu\nu}^{ml} \vec{N}'_{ml}$$

$$\vec{N}_{ml} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\nu}^{\nu} BO_{\mu\nu}^{ml} \vec{M}'_{ml} + AO_{\mu\nu}^{ml} \vec{N}'_{ml}$$

Donde $AO_{\mu\nu}^{ml}$ y $BO_{\mu\nu}^{ml}$ son los elementos de la matriz de traslación, que dependen de la posición de cada sistema de coordenadas.

Con estos elementos se puede abordar el problema de resolver la dispersión de luz por un agregado de esferas no superpuestas, ya que se puede trasladar las funciones vectoriales de las ondas electromagnéticas para situar el centro de coordenadas en el centro de cada una de las esferas del agregado. Las condiciones de contorno para cada esfera, en su propio sistema de coordenadas, se pueden plantear de manera análoga a lo visto en 3.1.5.

Considere que el agregado tiene W esferas, donde X^j , Y^j , Z^j ($j = 1, 2, \dots, W$) son las coordenadas del centro de la j -ésima esfera relativas a un sistema de referencia cartesiano común. A su vez cada esfera cuenta con un sistema de coordenadas primario, con el origen ubicado en su centro. El agregado está embebido en un medio homogéneo y no absorbente. En un primer paso, se expanden, en términos de armónicos esféricos respecto a los sistemas centrados en cada esfera j . Los campos que inciden en cada esfera (\vec{E}_i^j, \vec{H}_i^j), los internos (\vec{E}_d^j, \vec{H}_d^j) y los dispersados (\vec{E}_s^j, \vec{H}_s^j) son:

$$\vec{E}_i^j = - \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i E_{ml} [p_{ml}^j \vec{N}_{ml}^{(1)}(r^j, \theta^j, \phi^j) + q_{ml}^j \vec{M}_{ml}^{(1)}(r^j, \theta^j, \phi^j)]$$

$$\vec{H}_i^j = - \frac{k}{\omega \mu_0} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l E_{ml} [q_{ml}^j \vec{N}_{ml}^{(1)}(r^j, \theta^j, \phi^j) + p_{ml}^j \vec{M}_{ml}^{(1)}(r^j, \theta^j, \phi^j)]$$

$$\vec{E}_d^j = - \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i E_{ml} [d_{ml}^w \vec{N}_{ml}^{(1)}(r^j, \theta^j, \phi^j) + c_{ml}^w \vec{M}_{ml}^{(1)}(r^j, \theta^j, \phi^j)]$$

$$\vec{H}_d^j = \frac{k}{\omega \mu_0} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l E_{ml} [c_{ml}^w \vec{N}_{ml}^{(1)}(r^j, \theta^j, \phi^j) + d_{ml}^w \vec{M}_{ml}^{(1)}(r^j, \theta^j, \phi^j)]$$

$$\vec{E}_s^j = - \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i E_{ml} [a_{ml}^w \vec{N}_{ml}^{(3)}(r^j, \theta^j, \phi^j) + b_{ml}^w \vec{M}_{ml}^{(3)}(r^j, \theta^j, \phi^j)]$$

$$\vec{H}_s^j = \frac{k}{\omega \mu_0} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l E_{ml} [b_{ml}^w \vec{N}_{ml}^{(3)}(r^j, \theta^j, \phi^j) + a_{ml}^w \vec{M}_{ml}^{(3)}(r^j, \theta^j, \phi^j)]$$

con

$$E_{ml} = |E_0| i^l (2l+1) \frac{(l-m)!}{(l+m)!}$$

Si se introduce los elementos de matriz $A_{\mu\nu}^{ml}$ y $B_{\mu\nu}^{ml}$:

$$A_{\mu\nu}^{ml} = \frac{E_{\mu\nu}}{E_{ml}} AO_{\mu\nu}^{ml} = i^{\nu-l} \frac{(2\nu+1)(l+m)!(\nu-\mu)!}{(2l+1)(\nu+\mu)!(l-m)!} AO_{\mu\nu}^{ml}$$

$$B_{\mu\nu}^{ml} = \frac{E_{\mu\nu}}{E_{ml}} BO_{\mu\nu}^{ml} = i^{\nu-l} \frac{(2\nu+1)(l+m)!(\nu-\mu)!}{(2l+1)(\nu+\mu)!(l-m)!} BO_{\mu\nu}^{ml}$$

Se puede trasladar los coeficientes de expansión de los campos del sistema w -ésimo al j -ésimo la siguiente manera:

$$a_{ml}^j = \sum_{\nu}^{\infty} \sum_{\mu=-\nu}^{\nu} a_{\mu\nu}^w A_{\mu\nu}^{ml} + b_{\mu\nu}^w B_{\mu\nu}^{ml}, \quad \alpha_{ml}^j = \sum_{\nu}^{\infty} \sum_{\mu=-\nu}^{\nu} \alpha_{\mu\nu}^w B_{\mu\nu}^{ml} + b_{\mu\nu}^w A_{\mu\nu}^{ml}$$

$$c_{ml}^j = \sum_{\nu}^{\infty} \sum_{\mu=-\nu}^{\nu} c_{\mu\nu}^w A_{\mu\nu}^{ml} + d_{\mu\nu}^w B_{\mu\nu}^{ml}, \quad d_{ml}^j = \sum_{\nu}^{\infty} \sum_{\mu=-\nu}^{\nu} c_{\mu\nu}^w B_{\mu\nu}^{ml} + d_{\mu\nu}^w A_{\mu\nu}^{ml}$$

$$p_{ml}^j = \sum_{\nu}^{\infty} \sum_{\mu=-\nu}^{\nu} p_{\mu\nu}^w A_{\mu\nu}^{ml} + q_{\mu\nu}^w B_{\mu\nu}^{ml}, \quad q_{ml}^j = \sum_{\nu}^{\infty} \sum_{\mu=-\nu}^{\nu} p_{\mu\nu}^w B_{\mu\nu}^{ml} + q_{\mu\nu}^w A_{\mu\nu}^{ml} \quad (3.24)$$

Se puede expresar los coeficientes p_{ml}^j y q_{ml}^j de la ecuación 3.21 como la suma de contribuciones del campo incidente sobre cada esfera y el dispersado por las demás:

$$p_{ml}^j = E_i^j - \sum_w^W a_{ml}^w, \quad q_{ml}^j = E_i^w - \sum_w^W b_{ml}^w \quad (3.25)$$

Donde los coeficientes de interacción a_{ml}^w y b_{ml}^w están trasladados al sistema j -ésimo de coordenadas al otro según la ecuación 3.24 y la contribución del campo incidente es:

$$E_i^j = \frac{e^{\vec{k} \cdot \vec{r}^j}}{l(l+1)} \left(\frac{d}{d\phi} P_l^m(\cos\phi) - i \frac{l}{\sin\phi} P_l^m(\cos\phi) \right)$$

Donde el polinomio de Legendre P_l^m es función del ángulo ϕ que forma el vector propagación de la onda incidente \vec{k} y el eje z del sistema de coordenadas primario.

Si se plantean las condiciones de contorno en el sistema primario para cada esfera, se llegan a sistemas de ecuaciones similares a los descritos en la sección 3.1.5, diferenciándose por tener los factores multiplicativos p_{ml}^j y q_{ml}^j en el término correspondiente al campo incidente. Por lo tanto, los coeficientes del campo dispersado y e interno (ecuaciones 3.23 y 3.22) son:

$$a_{ml}^j = a_l^j p_{ml}^j, \quad b_{ml}^j = b_l^j q_{ml}^j \quad (3.26)$$

$$c_{ml}^j = c_l^j q_{ml}^j, \quad d_{ml}^j = d_l^j p_{ml}^j$$

Donde a_l^j y b_l^j son los coeficientes de las esferas aisladas, que ya se ha abordado en la sección 3.1.5.

Los coeficientes hallados en la ecuación 3.25 definen el campo incidente en cada esfera, incluyendo la dispersión de las demás esferas, mientras que los de la ecuación 3.26 definen al campo dispersado por todas las esferas. Ambas son funciones de a_l^j y b_l^j por lo tanto, se hallan estos coeficientes de manera iterativa.

Luego de haber obtenido todos los coeficientes de dispersión parciales, el próximo paso es construir una única representación para el campo dispersado total por el agregado como un todo. Si,

por ejemplo, se hace común el sistema de coordenadas primario j -ésimo, la expansión única del campo dispersado tiene la forma:

$$\begin{aligned}\vec{E}_s^t &= - \sum_{l=0}^{N_{max}} \sum_{m=-l}^l iE_{ml} [a_{ml}^t \vec{N}_{ml}^{(3)}(r^j, \theta^j, \phi^j) + b_{ml}^t \vec{M}_{ml}^{(3)}(r^j, \theta^j, \phi^j)] \\ \vec{H}_s^t &= \frac{k}{\omega\mu_0} \sum_{l=0}^{N_{max}} \sum_{m=-l}^l iE_{ml} [b_{ml}^t \vec{N}_{ml}^{(3)}(r^j, \theta^j, \phi^j) + a_{ml}^t \vec{M}_{ml}^{(3)}(r^j, \theta^j, \phi^j)]\end{aligned}$$

donde los coeficientes a_{ml}^t y b_{ml}^t son la sumatoria de los coeficientes de dispersión a_{ml}^w y b_{ml}^w en el sistema j -ésimo

$$a_{ml}^t = \sum_{w=1}^W a_{ml}^w, \quad b_{ml}^t = \sum_{w=1}^W b_{ml}^w$$

Calculando con esta expresión el vector de Poynting, e integrando en una esfera cerrada que encierre a todo el aglomerado se obtienen las siguientes expresiones para el coeficiente de extinción y dispersión (el de absorción se calcula como la diferencia entre ellos):

$$\begin{aligned}C_{sca} &= \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{N^w} \sum_{m=-l}^l E_{ml} (|a_{ml}^t|^2 + |b_{ml}^t|^2) \\ C_{ext} &= \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{N^w} \sum_{m=-l}^l E_{ml} Re \{ p_{ml}^{j*} a_{ml}^t + q_{ml}^{j*} b_{ml}^t \}\end{aligned}$$

Estas expresiones son análogas a las ya dadas para la esfera simple (sección 3.1.5). Sin embargo, la implementación numérica de estas expresiones es dificultosa y puede conducir a errores considerables en sistemas de muchas esferas, que contengan esferas de gran tamaño o muy alejadas entre ellas. Xu describe este problema en⁽¹⁶⁾ y le da solución considerando la forma asintótica ($r \rightarrow \infty$) de los campos eléctrico y magnético. Esto es posible ya que existe una relación muy simple entre los coeficientes de scattering total y parciales para el campo lejano, implicando solamente un término de fase. Esto se debe a que la traslación de armónicos esféricos entre sistemas desplazados tiene una forma asintótica correcta, válida en la zona lejana, dada por:

$$\begin{aligned}\vec{M}_{ml}^{(3)}(r^j, \theta^j, \phi^j) &= e^{-ik\Delta^w} \vec{M}_{ml}^{(3)}(r, \theta, \phi) \\ \vec{N}_{ml}^{(3)}(r^j, \theta^j, \phi^j) &= e^{-ik\Delta^w} \vec{N}_{ml}^{(3)}(r, \theta, \phi)\end{aligned}$$

con

$$\Delta^w = \hat{r} \times r^{\vec{w}} = X^w \text{sen}\theta \text{cos}\phi + Y^w \text{sen}\theta \text{sen}\phi + Z^w \text{cos}\theta$$

De esta manera se puede calcular los coeficientes de dispersión total, en el campo lejano como:

$$a_{nl}^t = \sum_{w=1}^W e^{-ik\Delta^w} a_{nl}^w, \quad b_{nl}^t = \sum_{w=1}^W e^{-ik\Delta^w} b_{nl}^w$$

Basados en expresiones analíticas para la matriz de amplitud de dispersión de un agregado de partículas, han sido derivadas fórmulas rigurosas para todas las otras propiedades de dispersión del agregado. La sección eficaz de extinción total C_{ext} y de absorción C_{abs} del agregado están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$C_{ext} = \sum_{w=1}^W C_{ext}^w = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{w=1}^W \sum_{l=1}^{N^w} \sum_{m=-l}^l Re \{ p_{ml}^{*w} a_{ml}^w + q_{ml}^{*w} a_{ml}^w \}$$

$$C_{abs} = \sum_{w=1}^W C_{abs}^w = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{w=1}^W \sum_{l=1}^{N^w} \sum_{m=-l}^l D_l^w |a_{ml}^w|^2 + C_l^w |b_{ml}^w|^2$$

Y se puede calcular C_{sca} por diferencia de estos dos. Los coeficientes D_l^w y C_l^w se calculan con las ya conocidas funciones de Ricatti-Bessel, el factor de tamaño de cada esfera x^w y su índice de refracción relativo m^w como:

$$D_l^w = \frac{Re \{im^w \mu \mu^w \psi_l(m^w x^w) \psi_l'^*(m^w x^w)\}}{|\mu m^w \psi_l(m^w x^w) \psi_l'(x^w) - \mu \psi_l(x^w) \psi_l'(m^w x^w)|^2}$$

$$C_l^w = \frac{Re \{im^{w*} \mu \mu^w \psi_l(m^w x^w) \psi_l'^*(m^w x^w)\}}{|\mu^w \psi_l(m^w x^w) \psi_l'(x^w) - \mu m^w \psi_l(x^w) \psi_l'(m^w x^w)|^2}$$

Nótese que la sumatoria sobre l está truncada a un número finito de N^w términos, ya que para cada esfera sólo se necesita un número finito de modos para reproducir numéricamente bien la solución analítica de infinitos términos, la elección de este número que se implementó fue siguiendo el criterio de Wiscombe⁽²¹⁾.

3.1.9. Aproximación de dipolos discretos (DDA)

En esta aproximación de dipolos discretos (en inglés: Discrete Dipole Approximation, DDA) se representa el objeto de interés como una colección de N puntos polarizables, en una red cúbica^{(22), (23)}. Como todo método basado en una discretización, la validez de sus resultados depende de que N sea lo suficientemente grande. No existen restricciones con respecto a cuáles sitios de la red cúbica deben estar ocupados por lo que esta aproximación puede representar un objeto o múltiples objetos de forma arbitraria. Por ejemplo, se puede simular la interacción de una punta de microscopio de fuerza atómica (AFM) con una nanopartícula⁽²⁴⁾, que se muestra en la figura 3.5, donde cada pequeña esfera representa la posición de un dipolo.

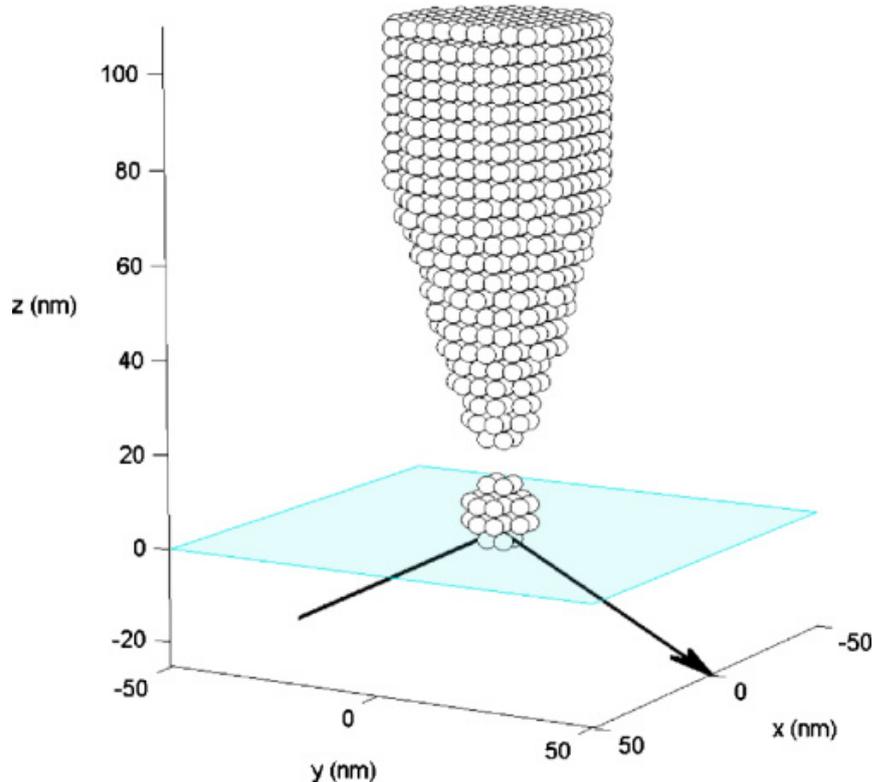


Figura 3.5: Simulación de una punta de AFM. Figura tomada de la bibliografía⁽²⁴⁾.

En esta aproximación, cada elemento j -ésimo tiene una polarizabilidad α_j y está situado en la posición r_j . El momento dipolar inducido \vec{P}_j en cada elemento de geometría cúbica está determinado por la ecuación:

$$\vec{P}_j = \alpha_j \vec{E}_{local}(\vec{r}_j)$$

Esta ecuación es la raíz de este método y, por tanto, será la base de sus limitaciones. El hecho de que se pueda aproximar la respuesta de un punto como un dipolo ya es una aproximación, porque se supone que los demás órdenes multipolares de una expansión completa son despreciables, luego se debe implementar una aproximación para la polarizabilidad α_j de ese diferencial volumétrico de material. La fórmula explícita para α_j , en función de las constantes ópticas del material, ha sido desarrollada por Draine y Goodman⁽²⁵⁾, de tal forma que la red de dipolos para un sólido infinito con red cúbica, reproduzca la respuesta dieléctrica de ese sólido (incluyendo efectos de retardo y decaimiento radiativo) a la radiación electromagnética.

El campo eléctrico local en el j -ésimo dipolo está dado por:

$$\vec{E}_{local,j} = \vec{E}_{i,j} + \vec{E}_{red,j} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r}_j - \omega t)} - \sum_j^N \sum_{k \neq j}^{N-1} \mathbf{A}_{jk} \vec{P}_k$$

Donde se ha denotado como $\vec{E}_{i,j}$ al campo incidente en \vec{r}_j y $\vec{E}_{red,j}$ a la contribución de los demás dipolos de la red al campo eléctrico en ese punto. Así cada elemento \mathbf{A}_{jk} es una matriz 3x3 que al multiplicarse por el momento dipolar tridimensional \vec{P}_k en cada punto k , da su contribución al campo $\vec{E}_{red,j}$:

$$\mathbf{A}_{jk} \vec{P}_k = e^{ikr_{jk}} \left\{ \frac{k^2}{r_{jk}} (\hat{r}_{jk} \times \vec{P}_k) \times \hat{r}_{jk} + [3\hat{r}_{jk}(\hat{r}_{jk} \cdot \vec{P}_k) - \vec{P}_k] \left(\frac{1}{r_{jk}^3} - \frac{ik}{r_{jk}^2} \right) \right\} \quad (3.27)$$

Que es equivalente a la expresión 3.9. Si se completan los elementos \mathbf{A}_{jk} con los elementos $A_{jj} = \alpha_j^{-1}$, se puede reescribir:

$$\vec{E}_{i,j} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r}_j - \omega t)} = \sum_j^N \sum_k^N \mathbf{A}_{jk} \vec{P}_k$$

Introduciendo la matriz \mathbf{A} cuyos $(3N)^2$ elementos son \mathbf{A}_{jk} y los vectores \vec{P} y \vec{E}_i que contienen los N valores \vec{P}_j y N $\vec{E}_{i,j}$ respectivamente; el problema se reduce a resolver:

$$\vec{P} = \mathbf{A}^{-1} \vec{E}_i$$

El programa de cálculo que se usó⁽²³⁾, resuelve esta ecuación utilizando el método numérico del gradiente complejo-conjugado, encontrando iterativamente los valores de \vec{P} y reevaluando elementos de A . Usualmente se necesitan de $10^1 \sim 10^2$ iteraciones para obtener buena precisión en el resultado. Este método requiere un gran poder computacional porque evalúa en cada iteración una multiplicación matriz por vector que requiere $(3N)^2$ cuentas. Goodman⁽²⁵⁾ demostró que, debido a la estructura de A , estas multiplicaciones son convoluciones, por lo cual se pueden usar métodos de transformada rápida de Fourier (FFT) para resolver estas multiplicaciones en el orden de $N \ln(N)$.

Una vez resuelto este sistema de $3N$ ecuaciones lineales no-homogéneas complejas, se pueden determinar las polarizaciones y a partir de las mismas, se puede obtener el coeficiente de extinción y dispersión:

$$C_{ext} = \frac{4\pi}{|E_0|^2} \sum_j Im \left\{ \vec{E}_{i,j}^* \cdot \vec{P}_j \right\}$$

$$C_{abs} = \frac{4\pi}{|E_0|^2} \sum_j Im \left\{ \vec{P}_j \cdot (\alpha_j^{-1})^* \vec{P}_j^* - \frac{2k^3}{3} |\vec{P}_j|^2 \right\}$$

3.2. Relación entre campos cercanos y lejanos

En este capítulo se ha derivado la solución de todos los problemas que se van a abarcar en esta tesis, dando las expresiones de los campos lejano y cercano. En esta sección se discutirán los nuevos desarrollos teóricos efectuados en esta tesis que relacionan las propiedades ópticas de campo cercano y lejano, los cuales darán un marco general a las investigaciones realizadas.

Sin duda, uno de los objetivos más perseguidos en Plasmónica es el de encontrar las condiciones de iluminación que permitan hallar los campos más intensos. Esto es de crucial importancia para diversas aplicaciones, y en particular para el desarrollo de buenos sustratos SERS. Si bien ya se ha comentado que el fenómeno SERS consiste en un gran incremento de las señales Raman de las moléculas cercanas a la superficie de una NE plasmónica respecto de aquellas que en ausencia de la NE, ahora se dará una explicación más rigurosa de este hecho.

El efecto Raman puede ser entendido como la emisión de un dipolo Raman $\vec{P}_0(\omega)$ oscilando a una frecuencia ω_r desplazada de la frecuencia de excitación del láser ω_l en un cuanto correspondiente a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales de la molécula. En la aproximación de respuesta lineal, el vector complejo \vec{P}_0 es proporcional al campo eléctrico $\vec{E}_0(\omega_l)$ local donde se sitúa la molécula ⁽²⁶⁾.

$$\vec{P}_0(\omega_r) = \alpha_0^r(\omega_r, \omega_l) \vec{E}_0(\omega_l)$$

donde $\alpha_0^r(\omega_r, \omega_l)$ es el tensor de polarizabilidad Raman de la molécula. En las inmediateces de una NE se puede plantear una ecuación análoga, donde se notará al dipolo como $\vec{P}(\omega)$, emitiendo por acción del campo cercano a la NE $\vec{E}(\omega_l)$:

$$\vec{P}(\omega_r) = \alpha^r(\omega_r, \omega_l) \vec{E}(\omega_l)$$

la polarizabilidad Raman de la molécula no es necesariamente igual que en la molécula en ausencia de la NE, ya que esta puede inducir cambios conformacionales, transferencia de carga o algún otro efecto químico. Según la teoría electromagnética, la intensidad dada por la excitación en ambos casos será proporcional al módulo cuadrado del dipolo oscilante, por lo que el incremento de la señal SERS para la excitación puede ser escrito como:

$$\frac{I_{SERS}}{I_{Raman}} = \left| \frac{\vec{P}(\omega_r)}{\vec{P}_0(\omega_r)} \right|^2 = \left| \frac{\alpha^r(\omega_r, \omega_l)}{\alpha_0^r(\omega_r, \omega_l)} \right|^2 \left| \frac{\vec{E}(\omega_l)}{\vec{E}_0(\omega_l)} \right|^2$$

El teorema óptico de reciprocidad ^(27,28) permite corregir este incremento por la emisión a frecuencia ω_r , quedando:

$$\frac{I_{SERS}}{I_{Raman}} = \left| \frac{\alpha^r(\omega_r, \omega_l)}{\alpha_0^r(\omega_r, \omega_l)} \right|^2 \left| \frac{\vec{E}(\omega_l)}{\vec{E}_0(\omega_l)} \right|^2 \left| \frac{\vec{E}(\omega_r)}{\vec{E}_0(\omega_r)} \right|^2$$

El cociente entre las polarizabilidades es conocido como incremento químico, mientras que los factores restantes son el incremento electromagnético. Ya que el corrimiento Raman es muy pequeño respecto a los anchos de banda típicos de las resonancias plasmónicas, es válida la aproximación $\omega_r \simeq \omega_l$, por lo que :

$$\frac{I_{SERS}}{I_{Raman}} = \left| \frac{\alpha^r(\omega_r, \omega_l)}{\alpha_0^r(\omega_r, \omega_l)} \right|^2 \left| \frac{\vec{E}(\omega_l)}{\vec{E}_0(\omega_l)} \right|^4$$

Para una lectura mas exhaustiva de los factores de incremento Raman el lector debe consultar la bibliografía ⁽²⁹⁾. Para los propósitos de esta tesis solo basta con reconocer que el factor de incremento electromagnético es aproximadamente proporcional a la cuarta potencia de $|\vec{E}(\omega_l)/\vec{E}_0(\omega_l)|$. Por ello es tan importante encontrar la frecuencia en que el campo cercano a la NE es máximo.

3.2.1. En el límite cuasiestático

La expresión para la representación compleja del campo eléctrico en el exterior de una esfera \vec{E}_s está dada por la ecuación 3.9. Considerando la expresión de la polarización $\vec{p} = \varepsilon_m \alpha \vec{E}_i = \varepsilon_m \alpha E_0 \hat{z}$, se puede extraer como factor común la parte escalar de los productos entre vectores de la ecuación 3.9 para arribar a la siguiente expresión:

$$\vec{E}_s = E_0 \alpha e^{i(kr - \omega t)} \left\{ \frac{1}{4\pi} \left[\frac{k^2}{r} (\hat{r} \times \hat{z}) \times \hat{r} + [3\hat{r}(\hat{r} \cdot \hat{z}) - \hat{z}] \left(\frac{1}{r^3} + \frac{-ik}{r^2} \right) \right] \right\}$$

Si se define al término entre llaves como el vector complejo \vec{M} , se divide por E_0 y se multiplica miembro a miembro por su complejo conjugado, se arriba a la expresión para el cuadrado del incremento de campo eléctrico:

$$\left| \frac{\vec{E}_s}{E_0} \right|^2 = |\alpha|^2 |\vec{M}|^2$$

El factor $|\alpha|^2$ es proporcional a C_{sca} (ecuación 3.10), por lo que se puede reescribir la ecuación anterior de la forma:

$$\left| \frac{\vec{E}_s}{E_0} \right|^2 = C_{sca} \left[\frac{6\pi}{k^4} |\vec{M}|^2 \right] \quad (3.28)$$

Q_{sca} se calcula con la ecuación 3.10 a partir del módulo del vector de onda $k(\lambda, \varepsilon_m)$, las propiedades ópticas del material ε_1 y el medio ε_m , que dependen de la longitud de onda, y el radio de la esfera a la sexta a^6 . Al factor entre corchetes se le llamará F . F es función de $\vec{M}(\vec{k}, \vec{r})$ que depende del punto en el espacio donde se calcula el campo y el vector de propagación de la onda. Ahora se puede reescribir la ecuación 3.28 como un producto de funciones de las siguientes variables:

$$\left| \frac{\vec{E}_s}{E_0} \right|^2 = C_{sca}(\lambda, \varepsilon_m, \varepsilon_1, a) F(\lambda, \varepsilon_m, \vec{k}, \vec{r}) \quad (3.29)$$

esta ecuación establece la relación entre el incremento cuadrado del campo eléctrico (en cualquier punto en el espacio) con las propiedades espectroscópicas de campo lejano. Si se quiere hallar el máximo incremento, se debe hallar el máximo de esta ecuación.

Lo primero que debe notarse es que: F es el factor que contiene la dependencia del incremento de campo con el espacio, es decir: el modo de oscilación. En la region externa de la esfera $|\vec{M}|^2$ es decreciente con la distancia r , pero dentro de la esfera es una función creciente. Por lo tanto F es máxima cuando $r \rightarrow a$, *Los mayores valores de campo se encuentran en la superficie de la esfera.*

Una aproximación al problema de maximizar 3.29 es analizar a una longitud de onda constante en un dado medio. Esta aproximación hace posible separar las funciones C_{sca} y F y buscar máximos incrementos en los máximos de C_{sca} . Al definir una longitud de onda, para un dado material, se definen los valores de ε_m y ε_1 , por lo que C_{sca} depende sólo del radio de la esfera. *Las esferas de un dado material presentan los mayores campos eléctricos cuanto más grandes sean.*

Si se quiere maximizar la sección eficaz de dispersión de esferas de igual radio, pero compuestas por distintos materiales, se tendrá que buscar la que tenga una mayor polarizabilidad α . α es una función racional que tiene como variables ε_m y ε_1 . Si a una dada longitud de onda ε_m y ε_1 anulan, al menos aproximadamente, el denominador de α se logrará la mayor eficiencia de dispersión y, por tanto, un mayor incremento de campo. A dicha longitud de onda, el sistema está en resonancia. *Una esfera de radio a tendrá mayores incrementos de campo si está constituida por materiales que dispersen la mayor luz posible, a una dada longitud de onda λ . Si la esfera del material está en resonancia a una dada λ , tendrá una gran dispersión de luz e incrementos de campo en las inmediaciones de λ .*

3.2.2. En la aproximación de dipolos discretos-DDA

Los N dipolos que constituyen el sistema tienen una contribución al campo eléctrico en un punto vacío de la grilla j , así cada dipolo k con un momento dipolar \vec{P}_k contribuye al campo en j según:

$$\vec{E}_{jk} = \mathbf{A}_{jk} \vec{P}_k$$

Multiplicando miembro a miembro por su complejo conjugado se arriba a:

$$|\vec{E}_{jk}|^2 = |\mathbf{A}_{jk}|^2 |\vec{P}_k|^2$$

La radiación de cada dipolo constituye a la sección eficaz total de dispersión, como se ha visto en la sección 3.1.3. Por lo tanto se puede plantear para cada dipolo una contribución a la sección eficaz total de dispersión de la siguiente manera:

$$C_{sca}^k = \frac{8\pi k^4}{3|E_0|^2} |\vec{P}_k|^2$$

Ahora se puede relacionar \vec{E}_{jk} C_{sca}^k según:

$$\left| \frac{\vec{E}_{jk}}{E_0} \right|^2 = C_{sca}^k \frac{3}{8\pi k^4} |\mathbf{A}_{jk} \vec{P}_k|^2 = C_{sca}^k \left[\frac{6\pi}{k^4} \left| \frac{1}{4\pi} \mathbf{A}_{jk} \vec{P}_k \right|^2 \right]$$

Ya que los valores de \mathbf{A}_{jk} vienen dados por la expresión 3.27, la expresión dada para el incremento de campo de cada dipolo es igual a la ecuación 3.28. Entonces, la contribución de cada dipolo al incremento de campo tendrá la misma dependencia con λ y ε que la esfera en el límite cuasiestático.

Al considerar la fórmula del incremento total en el punto j

$$\left| \frac{\vec{E}_j}{E_0} \right|^2 = \sum_{k=1}^N \left| \frac{\vec{E}_{jk}}{E_0} \right|^2 = \sum_{k=1}^N C_{sca}^k \left[\frac{6\pi}{k^4} \left| \frac{1}{4\pi} \mathbf{A}_{jk} \vec{P}_k \right|^2 \right]$$

se evidencia que no se puede separar C_{sca}^k como factor común. Esto implica que existe una relación de compromiso entre la potencia radiativa de cada dipolo con su distancia y orientación relativas al punto j . Sin embargo, se sigue sosteniendo que a distancias cercanas a la superficie (a los dipolos) se encontrarán los mayores campos.

3.2.3. En la teoría de Mie generalizada

La solución de Mie generalizada relaciona el campo cercano con una sumatoria de términos del tipo:

$$E_s^{lm} = E_{lm} i a_{lm}^t \vec{N}_{lm}^{(3)}$$

Esta ecuación y todas las ecuaciones posteriores se pueden replantear del mismo modo para los modos transversales, si se reemplaza a_{lm}^t por b_{lm}^t y $\vec{N}_{lm}^{(3)}$ por $\vec{M}_{lm}^{(3)}$.

La sección eficaz de dispersión se puede escribir en los mismos términos como:

$$C_{sca}^{t,lm} = \frac{4\pi}{k^2} l(l+1)(2l+1) \frac{(l-m)!}{(l+m)!} |a_{lm}^t|^2 \quad (3.30)$$

De la misma manera que en los tratamientos teóricos efectuados anteriormente, se puede establecer la relación entre $|E_s^{lm}|^2$ y C_{sca} , sustituyendo $|a_{l1}^t|^2$:

$$\left| \frac{\vec{E}_s^{lm}}{E_0} \right|^2 = C_{sca}^{lm} \frac{k^2 (2l+1)(l-m)!}{4\pi l(l+1)(l+m)!} |\vec{N}_{lm}^{(3)}|^2 \quad (3.31)$$

Para esferas y esferas concéntricas $m = 1$ y sólo hay un término a a_{11}^t , por lo que se obtiene la siguiente expresión:

$$\left| \frac{\vec{E}_s}{E_0} \right|^2 = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(2l+1)}{l^2(l+1)^2} C_{sca}^l \frac{k^2}{4\pi} |\vec{N}_{1m}^{(3)}|^2$$

Como en el caso de la aproximación de dipolos discretos. C_{sca}^t no puede ser escrito como un factor que multiplica a la función vectorial armónica, entonces el incremento de campo en un dado punto del espacio depende del valor de cada armónico esférico en ese punto y de la intensidad con que irradia cada modo. Lo que aparece aquí de nuevo respecto a la aproximación DDA, es un prefactor distinto para cada modo de oscilación. Sin embargo, independientemente del valor de dicho prefactor se cumple como generalidad que los órdenes superiores (l y m grandes) generan C_{sca}^{lm} mucho más pequeñas y con incrementos mucho menores que los de orden mas bajo. *Generalmente, el modo que tiene las mayores dispersiones e incrementos de campo es el dipolar.* Si se considera solamente la expansión dipolar, que será generalmente la de mayor contribución, se puede simplificar el incremento de una esfera como:

$$\left| \frac{\vec{E}_s}{E_0} \right|^2 = \frac{3}{4} C_{sca}^1 \frac{k^2}{4\pi} |\vec{N}_{11}^{(3)}|^2$$

Si se usa la definición del vector $\vec{N}_{1m}^{(3)}$ y $\vec{M}_{1m}^{(3)}$ (ecuación 3.12) se arriba a:

$$\begin{aligned} \left| \frac{\vec{E}_s}{E_0} \right|^2 &= C_{sca}^1 \frac{3k^2}{16\pi} \left| \frac{\nabla \times (\nabla \times \vec{r} \psi_{11})}{k} \right|^2 \\ &= C_{sca}^1 \left[\frac{3}{16\pi} |\nabla(\nabla \cdot \vec{r} \psi_{11}) - \nabla^2 \vec{r} \psi_{11}|^2 \right] \end{aligned}$$

que es una ecuación análoga a la hallada en el límite cuasiestático 3.28 y, por lo tanto, puede escribirse como 3.29, y son válidas todas las deducciones que se han hecho en la sección 3.2.1. C_{sca} será función de los radios de las esferas y las propiedades ópticas de los materiales que las constituyen. F dependerá de las coordenadas donde se evalúa el campo y el vector de onda.

Al igual que en el límite cuasiestático, F es decreciente con r , por lo que el máximo campo se encuentra en la superficie de la esfera. También en un dado medio, al comparar la longitud de onda constante, cuanto mayor sea la dispersión del modo C_{sca}^{lm} , mayor será la contribución al campo de ese modo.

Para arreglos de esferas $-l < m < l$ y hay W términos en la sumatoria a_{11}^t :

$$\left| \frac{\vec{E}_s}{E_0} \right|^2 = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{(2l+1)(l-m)!}{l(l+1)(l+m)!} \left(\sum_w^W C_{sca}^{w,lm} \right) \frac{k^2}{4\pi} |\vec{N}_{lm}^{(3)}|^2 \quad (3.32)$$

Nuevamente las sumatorias sobre los modos no permiten separar a C_{sca} de la función vectorial. Si se hace la aproximación dipolar, esta ecuación se simplifica, quedando:

$$\left| \frac{\vec{E}_s}{E_0} \right|^2 = \left(\sum_w^W C_{sca}^{w,11} \right) \left[\frac{3k^2}{16\pi} |\nabla(\nabla \cdot \vec{r} \psi_{11}) - \nabla^2 \vec{r} \psi_{11}|^2 \right] \quad (3.33)$$

Al hacer esta aproximación, no se asigna un dipolo a cada esfera y se trata a los campos como la sumatoria de las contribuciones de cada dipolo. En la aproximación dipolar de GMM se considera que cada esfera contribuye con un término al modo dipolar de la coordenada de referencia.

3.2.4. Resonancias, máximos de campo y máximos Espectrales

En las tres secciones anteriores se ha establecido, para el límite cuasiestático, la aproximación de dipolos discretos y la teoría de Mie, ciertas correlaciones para hallar los máximos incrementos en el

campo electromagnético. Las ecuaciones de estas tres teorías tienen un gran paralelismo, por lo que para las discusiones de esta sección se abandonará el uso de subíndices y superíndices innecesarios. Un importante desarrollo que se ha efectuado en este trabajo de tesis es que el valor del incremento de campo producido por un modo de oscilación, a una dada longitud de onda, es proporcional a la C_{sca} del modo.

Si se quiere encontrar la longitud de onda óptima para irradiar un dado arreglo de esferas (o una única esfera) se debe encontrar la que maximice el producto $C_{sca}F$. Para ello se debe considerar que tanto F como C_{sca} son funciones de λ . F tiene un comportamiento monótono en ambas teorías, por lo que el incremento de campo tendrá máximos si C_{sca} tiene máximos en la región espectral de interés. Como se discutió, cerca de la resonancia de un modo, se espera un crecimiento abrupto del valor de C_{sca} . *El incremento de campo tendrá máximos a longitudes de onda ligeramente desplazadas de las resonancias de los modos de oscilación del sistema.*

Usualmente, estos corrimientos son ignorados, por lo que se busca el máximo de campo directamente en las longitudes de onda de los máximos de C_{sca} . Además, como C_{ext} y C_{abs} también se pueden expresar en función de las mismas funciones racionales α o a_{lm}^t , sus máximos también son cercanos al máximo incremento y muchos autores utilizan estos coeficientes espectroscópicos para encontrar los máximos de campo. Como se discutirá en el capítulo 4 estas aproximaciones son realmente válidas en el límite de hallar el verdadero polo de las funciones racionales, lo cual sólo puede lograrse usando medios de ganancia.

3.3. Bibliografía del capítulo

- [1] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of mathematical functions: with formulas, graphs, and mathematical tables*, vol. 55. Courier Corporation, 1964.
- [2] C. Bohren and D. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley, 1983.
- [3] P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical constants of the noble metals," *Phys. Rev. B*, vol. 6, p. 4370, 1972.
- [4] R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands, "The feynman lectures on physics, vol. ii, mainly electromagnetism and matter, definitive ed," 2006.
- [5] G. Bekefi and A. H. Barrett, *Electromagnetic vibrations, waves, and radiation*. Mit Press, 1977.
- [6] J. Jackson, *Classical electrodynamics*. Wiley, 1975.
- [7] H. Fröhlich, *Theory of dielectrics: dielectric constant and dielectric loss*. Clarendon Press, 1958.
- [8] M. Tagviashvili, " $\epsilon \rightarrow 0$ limits in the mie-scattering theory," *Physical Review A*, vol. 81, p. 045802, 2010.
- [9] S. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, 2007.
- [10] F. Capolino, *Theory and phenomena of metamaterials*. CRC press, 2009.
- [11] V. A. Markel, "Pole expansion of the lorenz-mie coefficients," *Journal of Nanophotonics*, vol. 4, p. 041555, 2010.
- [12] D. C. Tzarouchis, P. Ylä-Oijala, and A. Sihvola, "Unveiling the scattering behavior of small spheres," *Physical Review B*, vol. 94, p. 140301, 2016.
- [13] M. Meier and A. Wokaun, "Enhanced fields on large metal particles: dynamic depolarization," *Optics letters*, vol. 8, p. 581, 1983.
- [14] H. Suzuki, S. I-Yin, *et al.*, "Calculation of the mie scattering field inside and outside a coated spherical particle," *International Journal of Physical Sciences*, vol. 3, p. 38, 2008.
- [15] Y.-l. Xu, "Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres," *Applied optics*, vol. 34, p. 4573, 1995.
- [16] Y.-l. Xu, "Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres: far field," *Appl. Optics*, vol. 36, p. 9496, 1997.
- [17] Y.-l. Xu, B. Gustafson, F. Giovane, J. Blum, and S. Tehranian, "Calculation of the heat-source function in photophoresis of aggregated spheres," *Physical Review E*, vol. 60, p. 2347, 1999.
- [18] D. Markovich, K. Baryshnikova, A. Shalin, A. Samusev, A. Krasnok, P. Belov, and P. Ginzburg, "Enhancement of artificial magnetism via resonant bianisotropy," *Scientific reports*, vol. 6, 2016.
- [19] S. Stein, "Addition theorems for spherical wave functions," *Quarterly of Applied Mathematics*, p. 15, 1961.
- [20] O. R. Cruzan, "Translational addition theorems for spherical vector wave functions," *Quarterly of Applied Mathematics*, vol. 20, p. 33, 1962.
- [21] W. J. Wiscombe, "Improved mie scattering algorithms," *Applied optics*, vol. 19, p. 1505, 1980.

-
- [22] M. A. Yurkin and A. G. Hoekstra, "The discrete dipole approximation: an overview and recent developments," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 106, p. 558, 2007.
- [23] B. T. Draine and P. J. Flatau, "Discrete-dipole approximation for scattering calculations," *JOSA A*, vol. 11, p. 1491, 1994.
- [24] V. L. Loke and M. P. Mengüç, "Surface waves and atomic force microscope probe-particle near-field coupling: discrete dipole approximation with surface interaction," *JOSA A*, vol. 27, p. 2293, 2010.
- [25] B. T. Draine and J. Goodman, "Beyond clausius-mossotti-wave propagation on a polarizable point lattice and the discrete dipole approximation," *The Astrophysical Journal*, vol. 405, p. 685, 1993.
- [26] E. Le Ru and P. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects*. Elsevier, 2008.
- [27] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, and L. Pitaevski, *Electrodynamics of Continuous Media*. Elsevier, 2004.
- [28] E. Le Ru and P. Etchegoin, "Rigorous justification of the $|e|^{-4}$ enhancement factor in surface enhanced raman spectroscopy," *chemical Physics letters*, vol. 423, p. 63, 2006.
- [29] E. C. Le Ru and P. G. Etchegoin, "Quantifying sers enhancements," *MRS bulletin*, vol. 38, p. 631, 2013.

Parte II

Resultados Teóricos y Computacionales

En esta segunda parte se detallan los resultados numéricos de las investigaciones realizadas, donde se estudiaron las interacciones plasmónicas de sistemas multicomponentes con cálculos teóricos. Esta parte contiene dos capítulos: el primero donde se estudia la forma de lograr incrementos de campo sumamente grandes mediante la interacción de un metal plasmónico y un medio de ganancia dispuestos como esferas concéntricas. El segundo capítulo de esta parte está dedicado al estudio de la ferroplasmónica, es decir a la interacción de metales plasmónicos y ferromagnéticos, que por sí solos tienen muy pobre actividad opto-plasmónica.

Capítulo 4

Plasmónica con medios de ganancia

En este capítulo se estudian NPs esféricas núcleo-coraza, donde el núcleo está formado por sílica dopada con algún fluorescente apropiado, dando el medio activo, y la coraza es de oro, dando el material plasmónico. En esta geometría se puede usar el gran incremento de los campos electromagnéticos evanescentes alrededor de la estructura plasmónica, por ejemplo para propósitos de sensado. Las propiedades electromagnéticas de este sistema pueden ser calculadas analíticamente mediante la teoría de Mie (sección 3.1.4). Esto permite efectuar un análisis profundo del sistema físico y relacionar los campos lejanos y cercanos en una manera rigurosa (similar a lo discutido en la sección 3.2.3). Por otro lado, la computación de las propiedades electromagnéticas en estas estructuras es de bajo costo, permitiendo explorar un gran rango de condiciones experimentales posibles. Es importante destacar que los materiales escogidos, así como las dimensiones del núcleo y la coraza son factibles de ser fabricadas por métodos químicos.^(1,2)

4.1. Interacciones plasmónicas con medios activos

La interacción de fotones con los electrones de conducción de materiales plasmónicos da lugar a pérdidas ópticas, las cuales, para longitudes de onda cercanas al visible, pueden ser significativas. Hay dos fuentes principales de pérdidas ópticas: calentamiento óhmico y decaimiento radiativo^(3,4). Se han propuesto varias estrategias para superar las pérdidas ópticas en casos particulares, pero probablemente el más prometedor es el uso de medios activos.

Los medios activos, o materiales de ganancia, están constituidos por moléculas de colorante, nanocristales semiconductores (puntos cuánticos), o dieléctricos dopados, donde hay una inversión de población, creada óptica o eléctricamente, que permite la emisión estimulada de radiación. Esta emisión estimulada puede compensar o no las pérdidas ópticas intrínsecas de materiales plasmónicos. Según cuán fuerte sea esta emisión estimulada de la radiación comparada con las pérdidas ópticas, el sistema híbrido puede estar subcompensado, totalmente compensado o sobrecompensado. Estas condiciones pueden ser distinguidas por el valor del coeficiente de extinción Q_{ext} , donde $Q_{ext} > 0$ corresponde a subcompensación, $Q_{ext} = 0$ a compensación total, y $Q_{ext} < 0$ a sobrecompensación. Se adoptará el término compensación total para distinguirlo de $Q_{abs} = 0$ que corresponde a la situación en la que sólo las pérdidas óhmicas están compensadas.

Si el sistema es subcompensado se comporta como un material plasmónico regular, pero con una intensidad aumentada de los campos electromagnéticos alrededor de la estructura plasmónica y posee, en general, resonancias más estrechas. Cuando el sistema es sobrecompensado a frecuencias alejadas de sus resonancias, se comporta como un amplificador óptico. Para las frecuencias cercanas a alguna resonancia y cuando las pérdidas son totalmente compensadas, el sistema híbrido se comporta como la contraparte nanoplasmónica de un láser, conocido como SPASER (del inglés *surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation*) o amplificación del plasmón superficial por emisión estimulada de radiación⁽⁵⁾. Estos comportamientos pueden ser fácilmente entendidos por su paralelismo con láseres macroscópicos convencionales. Las diferencias principales son que en un SPASER la cavidad óptica es reemplazada por resonancias plasmónicas y los campos

electromagnéticos están compuestos tanto por ondas propagantes así como evanescentes.

Cuando el sistema no se encuentra en las cercanías de sus condiciones de SPASER, su efecto puede ser modelado fenomenológicamente, usando la electrodinámica clásica, sin tener en cuenta explícitamente la dinámica cuántica de los estados basal y excitado. Esto normalmente se hace considerando al medio como un dieléctrico con una parte imaginaria negativa adicional en su índice de refracción n_0 , $n = \eta_0 + i\kappa$ (con $\kappa \leq 0$)⁽⁶⁻¹¹⁾. Esta aproximación puede parecer demasiado sencilla para una descripción apropiada de sistemas complejos como estructuras plasmónicas-activas. Aún así, si el fluorescente está bien diluido en la matriz del material de base, la aplicación de una teoría de medio efectivo⁽³⁾ al sistema resulta en una parte real de n casi idéntica a aquella del material de base $Re\{n_0\}$ y una parte imaginaria dada por $Im\{n_0\} + \kappa$, o en otras palabras, $n \approx n_0 + i\kappa$. Si bien esta aproximación parece razonable bajo las condiciones apropiadas, no cumple estrictamente la relación Kramers-Kronig (sección 2.1.5) para los medios activos. Por este motivo los cálculos presentados deben ser tomados en general como resultados aproximados, útiles para guiar cálculos y experimentos futuros en el área de la plasmónica con medios activos. Sin embargo, cuándo la emisión del medio activo ocurre cerca de la condición de SPASER, los resultados obtenidos deberían ser exactos, al menos utilizando un modelo para los medios de ganancia como en la literatura⁽¹²⁾.

Por lo anteriormente expuesto, sólo se tendrá en cuenta el efecto de los medios activos precisamente en la frecuencia de excitación λ , desatendiendo el efecto de la parte real del índice de refracción de los medios activos. Esto es equivalente a considerar los medios activos con dependencia Lorentziana centrada a la longitud de onda en resonancia con λ de excitación y con un ancho a media altura FWHM (del inglés full width at half maximum) tan pequeño que no logra satisfacer otra condición SPASER en una λ distinta. Esto es $\kappa(\lambda) = \kappa\delta(\lambda_{exc} - \lambda)$ donde λ_{exc} es la longitud de onda de excitación y δ es la función delta de Kronecker. Esto es lo opuesto de la aproximación habitual de considerar κ en un límite de banda ancha $\kappa(\lambda) = \kappa$ ⁽⁶⁻¹¹⁾. Se retomará este asunto más adelante, ahora sólo basta decir que gracias al principio de superposición de la electrodinámica lineal, los resultados obtenidos pueden ser fácilmente reinterpretados dentro del contexto de la aproximación de banda ancha o incluso considerando dependencias más complicadas con la longitud de onda de κ .

Naturalmente existen algunos problemas al no tener en cuenta la dinámica de la inversión de población de los medios activos⁽⁵⁾. Una consecuencia de esto aparece cuando el sistema se acerca a la condición de SPASER. Esto resulta en singularidades en los campos electromagnéticos así como en las secciones eficaces de extinción, absorción y dispersión^(13,14). En lugar de resultar esto una desventaja, se utilizará este hecho como una manera numérica sencilla de encontrar la condición de SPASER. Sin embargo el comportamiento del sistema muy cercano a la condición de SPASER, es decir la verdadera intensidad de los campos electromagnéticos y la magnitud de las secciones eficaces, queda fuera del alcance de esta tesis.

4.2. Nanoesferas núcleo-coraza en la teoría de Mie

Según la teoría de Mie, el campo eléctrico $\vec{E}_s(\vec{r})$ fuera de una nanopartícula núcleo-coraza (CSNP) iluminada por una onda plana está dada por (ecuación 3.15):

$$\vec{E}_s = \sum_{l=1}^{\infty} E_l (i a_l \vec{N}_{pl}^{(3)} - b_l \vec{M}_{il}^{(3)}) \quad (4.1)$$

Los coeficientes a_l y b_l dependen de los índices de refracción relativos del núcleo, m_1 , y la coraza, m_2 (ecuaciones 4.2), pero también de el radio del núcleo (r), espesor de la coraza (D), y el número de onda k .

$$m_1(\lambda) = \frac{\eta_1 + i\kappa_1}{\eta_m} \quad m_2(\lambda) = \frac{\eta_2 + i\kappa_2}{\eta_m} \quad (4.2)$$

m_1 y m_2 dependen, a su vez, de los índices de refracción complejos del núcleo (η_1 , κ_1) la coraza (η_2 y κ_2), y el medio no absorbente (n_m), así como la longitud de onda de incidente (λ). Como

los índices de refracción son solamente función de λ , están inequívocamente especificados por la longitud de onda de iluminación. El medio activo simulado es sílica dopada. Se supondrá que su parte real es igual que en el material masivo puro, sin cambios por la presencia del dopante, sólo su parte imaginaria (κ_1) cambia por la acción del medio activo. Por tanto, una vez establecidos qué materiales constituyen el núcleo y coraza del NE, hay sólo cuatro variables independientes (r , D , λ y κ_1) para ser evaluadas sistemáticamente a fines de investigar los efectos de ganancia, en condiciones de iluminación y geometrías diferentes. Por simplicidad se referirá a κ_1 sólo como κ , ya que κ_2 y κ_m no son variables que se discutirán.

4.2.0.1. Polos de Q_{sca} y $\Gamma(\vec{r})$

Para una dada nanoestructura núcleo-coraza, su campo complejo (ecuación 4.1) en cada punto espacial \vec{r} y su correspondiente sección eficaz de dispersión (ecuación 4.3 abajo) están descritos en términos del mismo conjunto de coeficientes, a_l y b_l . Conforme a lo visto en la sección 3.2.3, si se considera la magnitud del incremento cuadrado del campo eléctrico cercano, $|\Gamma(\vec{r})|^2 = \left| \vec{E}_s(\vec{r})/E_0 \right|^2$, se encontrará una correspondencia directa entre C_{sca} y $|\Gamma|^2(\vec{r})$, ya que ambas cantidades dependen del módulo cuadrado de a_l y b_l .

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1)(|a_l|^2 + |b_l|^2) \quad (4.3)$$

Para algún conjunto dado de valores de las variables independientes (r , D , λ y κ), la expresión en los denominadores de a_l y b_l se anula totalmente (partes reales e imaginarias). Esto conduce a una divergencia, o un polo, de C_{sca} así como $\Gamma(\vec{r})$. En las cercanías a la divergencia de algún multipolo, el término correspondiente domina las expansiones dadas en las ecuaciones 4.3 Y 4.1, por lo tanto, el campo eléctrico E_s y la sección eficaz de dispersión ($C_{sca} \approx C_{sca}^l$) pueden ser aproximadas por:

$$E_s(\vec{r}) \simeq i^{l+1} E_0 a_l \frac{2l+1}{l(l+1)} N_{e1l}^{(3)}(\vec{r}), \quad (4.4)$$

y

$$C_{sca} = \pi(r+D)^2 Q_{sca} \simeq \frac{2\pi}{k^2} (2l+1) |a_l|^2 = \frac{\lambda^2}{2\pi\eta_m^2} (2l+1) |a_l|^2, \quad (4.5)$$

Tomando el módulo cuadrado de la ecuación 4.4, y considerando la ecuación 4.5, uno fácilmente puede obtener una expresión analítica para el incremento de campo cuadrado, $\Gamma^2(\vec{r})$, en cada punto fuera del NE,

$$|\Gamma(\vec{r})|^2 \simeq \frac{\pi^2 (r_1 + D)^2}{\lambda^2 \eta_m^2} \frac{(4l+2)}{(l(l+1))^2} \times Q_{sca} \left| N_{e1l}^{(3)}(\vec{r}) \right|^2 \quad (4.6)$$

Esto es completamente análogo a lo que se ha discutido en la sección 3.2.3, salvo por una sutil diferencia: en sistemas sin ganancia, cada material tiene un $\kappa \geq 0$, y aún siendo nula la parte real de los denominadores, el sistema siempre presenta pérdidas de energía. Esto hace que no se pueda anular completamente los denominadores de los coeficientes, lo cual limita la capacidad para acercarse a un polo, donde es válida la ecuación 4.6. Un medio de ganancia tiene $\kappa < 0$, lo que permite acercarse tanto como uno quiera a cualquier polo, y llevar al sistema al régimen donde se pueda observar la proporcionalidad entre $|\Gamma|^2$ y Q_{sca} .

La ecuación 4.6 indica que encontrar los polos de la eficiencia de dispersión es equivalente a encontrar los polos del incremento de campo. Esto tiene la ventaja de que no es necesario buscar las regiones específicas del espacio donde ocurren los incrementos de campo.

El origen físico de estas divergencias o polos es la condición de SPASER, la cual implica compensación total de pérdidas en una longitud de onda resonante. En la sección siguiente se verá que las singularidades están siempre localizadas en la condición de compensación total de pérdidas.

4.2.0.2. Polos de Q_{ext} y Q_{abs}

Las expresiones para C_{ext} y C_{abs} son:

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \text{Re}[a_l + b_l] \quad (4.7)$$

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) (\text{Re}[a_l + b_l] - |a_l|^2 - |b_l|^2) \quad (4.8)$$

Tal como ha sido mostrado para C_{sca} , hay un término a_l (o b_l) que para un conjunto particular de valores (r_1 , D , λ y κ) hace cero (o casi cero) su denominador y así el término correspondiente domina la sumatoria de C_{ext} y C_{abs} . Tomando esta aproximación se puede escribir este coeficiente dominante como la división de dos funciones complejas $f = f' + if''$ y $g = g' + ig''$, donde se denota las partes reales e imaginarias como f' , g' y f'' , g'' respectivamente, es decir $a_l = f_{a_l}/g_{a_l}$ (o $b_l = f_{b_l}/g_{b_l}$). Entonces las ecuaciones 4.7 Y 4.8 puede ser reescritas como:

$$C_{ext} \simeq \frac{2\pi}{k^2} (2l+1) \frac{f'g' + f''g''}{|g|^2} \quad (4.9)$$

$$C_{abs} \simeq \frac{2\pi}{k^2} (2l+1) \left(\frac{f'g' + f''g''}{|g|^2} - \frac{|f|^2}{|g|^2} \right) \quad (4.10)$$

La ecuación 4.9 presenta una divergencia en el límite cuándo g desaparece, ya que el numerador es de primer orden respecto a g y el denominador es de segundo orden; por lo tanto, el valor absoluto de C_{ext} tiende a infinito. En este punto C_{ext} cambia de signo al llegar a este punto. Para una geometría fija a la longitud de onda resonante, el cambio de signo de C_{ext} puede ser fácilmente entendido si se expande la función g alrededor de κ_{polo} , donde $g(\kappa_{polo}) = 0$, $g(\kappa) \approx |dg/d\kappa|_{\kappa_{polo}} (\kappa - \kappa_{polo})$. Entonces, el cambio de señal de g , y así de C_{ext} , requiere sólo un valor distinto de cero en $dg/d\kappa$, lo que corresponde al caso que se aborda en este trabajo. Esta característica es interesante porque un cambio de signo de C_{ext} da la condición de compensación de pérdida total. Esto implica que, de modo parecido lo encontrado en la literatura⁽¹⁵⁾ en el límite cuasiestático, las condiciones de SPASER necesariamente requieren la compensación total de pérdidas en el sistema, la diferencia es que aquí se trabajará más allá de este límite.

C_{ext} es la potencia total disipada por la onda plana incidente como consecuencia de la dispersión y la absorción; por ello, un valor negativo implica una emisión global de energía en la dirección del campo incidente. Se llamará a esto un amplificador óptico debido a sus aplicaciones potenciales para transporte de información en la nanoscala. Al valor de κ en que esto ocurre se lo llamará κ_{ctp} , donde ctp alude a compensación total de pérdidas. Como se ha adelantado, los polos están siempre sobre las curvas de κ_{ctp} , pero debido a que las condiciones del polo en sistemas finitos son discretas, la compensación de pérdida total no necesariamente conduce a la condición de SPASER.

Alrededor de un polo, el último término de ecuación 4.10 (el cual proviene de C_{sca}) es el dominante. Como consecuencia, $C_{abs} \approx -C_{sca}$. Entonces la singularidad de $|\Gamma|^2$ puede ser encontrada como una singularidad positiva de C_{sca} o bien como una singularidad negativa de C_{abs} . La otra alternativa, utilizando C_{ext} , es también posible pero mas problemática de aplicar en la práctica debido al cambio de signo.

4.2.1. El sistema estudiado

El sistema estudiado (que se muestra en figura 4.1) consta de un núcleo y coraza de radio r y espesor D respectivamente, donde el núcleo es de sílica y contiene un dopante apropiado, mientras que la coraza es de oro. Este sistema fue escogido principalmente por su viabilidad experimental y la posibilidad para controlar precisamente las geometrías del núcleo y la coraza⁽¹⁶⁻¹⁸⁾.

La parte real del índice de refracción del núcleo de sílica, n_0 , fué tomada de la bibliografía⁽¹⁹⁾ y se aproxima nula su parte imaginaria, como se mostró en la sección 2.2.5). Como en muchos

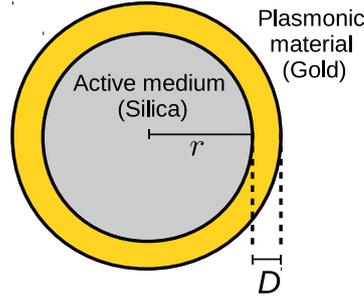


Figura 4.1: Sistema estudiado.

trabajos anteriores,⁽⁶⁻⁹⁾ la ganancia fue emulada agregándole una parte imaginaria negativa a n_0 , $n = n_0 + i\kappa$, donde $\kappa \leq 0$. El índice de refracción complejo del oro está dado por una interpolación cúbica de los datos experimentales de la bibliografía⁽²⁰⁾. La partícula está inmersa en un medio acuoso con un índice de refracción constante de $n_m = 1,33$ (sección 2.2.5). Los valores de Q_{sca} , Q_{ext} y Q_{abs} fueron obtenidos usando la teoría de Mie (sección 3.1.5).

A los valores de κ que generan una $Q_{ext} = 0$ se los llamará κ_{ctp} , donde *ctp* alude a compensación de pérdida total, mientras a los valores de κ que dan como resultado una $Q_{abs} = 0$ se los llamará κ_{cpo} (*cpo* compensación de pérdidas óhmicas). Como se ha mencionado, en los cálculos realizados sólo se considera el efecto de κ en la longitud de onda de excitación, lo cual es equivalente a considerar $\kappa(\lambda) = 0$ para longitudes de onda diferentes de la longitud de onda de observación y/o excitación.

4.2.2. Comportamiento general

El problema de encontrar el valor particular de las cuatro variables r , D , λ y κ que conduzcan a alguna singularidad es complejo, por lo que se comenzará por fijar la geometría y buscar las singularidades en las variables restantes, λ y κ . Se usará como ejemplo $r_1 = 75nm$ y $D = 5nm$ para este propósito. Para esta geometría se hizo un estudio sistemático de la variación de Q_{sca} , Q_{ext} , y Q_{abs} en función de λ y κ .

Se muestran los valores de Q_{sca} obtenidos, en escala logarítmica, en el panel **a** de la figura 4.2. Allí los polos que hemos discutido en la en sección 4.2 pueden ser distinguidos claramente. Para un análisis más comprensible, el panel **b** de la figura 4.2 describe diagrama de contorno de ésta figura 3D. En este panel, las líneas continuas en verde y naranja representan los valores de κ en los cuales Q_{ext} y Q_{abs} presentan un cambio de signo, κ_{ctp} y κ_{cpo} respectivamente. Al igual que en la literatura⁽¹⁵⁾ (para el límite cuasiestático), se puede observar que la condición de SPASER, dada por las divergencias de Q_{sca} , se da en conjunto con la condición de compensación total de pérdidas. Note que lo opuesto no es necesariamente cierto, debido al que las divergencias son discretas. Se pueden distinguir tres polos o singularidades en esta figura, que están localizados en: $(\lambda = 1085,9nm, \kappa = -0,5450)$; $(\lambda = 835,6nm, \kappa = -0,1258)$ y $(\lambda = 724,5nm, \kappa = -0,0923)$. Los paneles **c** y **d** de la figura 4.2 muestran Q_{ext} y Q_{abs} proyectadas para el mismo intervalo de λ y κ . En estos paneles también la líneas continuas verdes y naranjas corresponden a κ_{ctp} y κ_{cpo} respectivamente.

Las curvas de κ_{ctp} y κ_{cpo} (líneas naranjas y verdes) definen tres regiones distintivas que corresponden a tres regímenes diferentes de pérdidas de energía. Para pequeños valores de κ , entre el eje inferior y la línea naranja, los valores de Q_{ext} , Q_{abs} son ambos positivos, indicando que tanto las pérdidas de energía radiativas como las disipativas no son compensadas. Para valores intermedios de κ , entre la línea naranja y la línea verde, Q_{abs} es negativo mientras Q_{ext} es todavía positivo (figuras 4.2 **c** y **d**). Esto implica que el medio de ganancia es capaz de compensar las pérdidas disipativas (óhmicas), pero no las radiativas. Bajo estas condiciones, es más la radiación que está saliendo del sistema que la incidente. Aún así, el sistema todavía está subcompensado. La intensidad de la radiación hacia adelante es más baja que la incidente. Para valores grandes de κ , por sobre la línea verde continua, Q_{ext} es negativo indicando que el medio activo es capaz de compensar totalmente

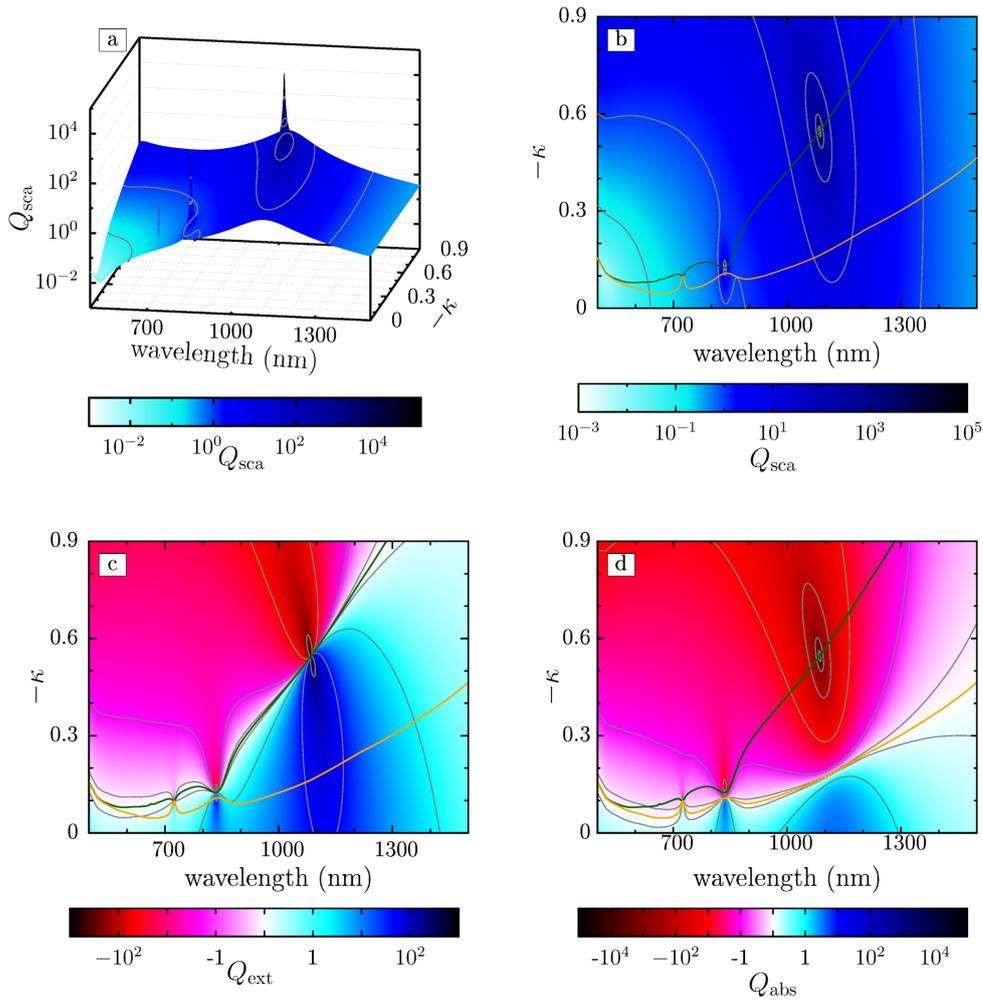


Figura 4.2: Eficiencias de dispersión, extinción y absorción para una nanoesfera activa recubierta de oro de $r = 75\text{nm}$ y $D = 5\text{nm}$. **a** Diagrama 3D de Q_{sca} vs κ y λ . **b** Diagrama de contorno de la figura de la izquierda. **c** diagrama de contornos de Q_{ext} vs κ y λ . **d** diagrama de contornos de Q_{abs} vs κ y λ . La escala de color es logarítmica excepto en los paneles **c** y **d** entre -1 y 1, donde es lineal. La línea continua verde marca κ_{ctp} y la naranja marca κ_{olc} . Las líneas grises marcan los contornos de las potencias positivas y negativas de diez a partir de 10^{-1} .

ambas pérdidas. Allí, el sistema es en principio capaz de amplificar la radiación incidente y produce un onda saliente igual o mayor intensidad que la incidente. Esta región debe ser considerada con precaución porque si esto ocurre en la longitud de onda de resonancia ($\lambda \simeq \lambda_{polo}$), el sistema empezará a aumentar su energía con el tiempo. En el formalismo presente, donde no se está teniendo en cuenta la dinámica de los estados basal y excitado de las moléculas del colorante o dopante, esto causará la divergencia de los campos electromagnéticos, hecho que se puede usar para identificar la condición de SPASER.

La figura 4.3 muestra el campo cercano en condiciones muy cercanas a los primeros tres polos mostrados en la figura 4.2. Para cada polo, el incremento de campo cercano fue calculado con el programa BHFIELD⁽²¹⁾. Se hizo una exploración del plano xz a través de la mitad de la nanopartícula con direcciones de polarización y propagación a lo largo de los ejes x y z respectivamente en un cuadrado de lado 400 nm con 2 nm de ancho de grilla. El primer polo, el cual corresponde a la λ más alta, claramente puede ser asignado a un modo dipolar mientras el segundo un corresponde a un cuadrupolo y el tercero a un octupolo (figura 3.3).

Finalmente cabe mencionar que, como muestra la figura 4.2, los polos están siempre desplazados

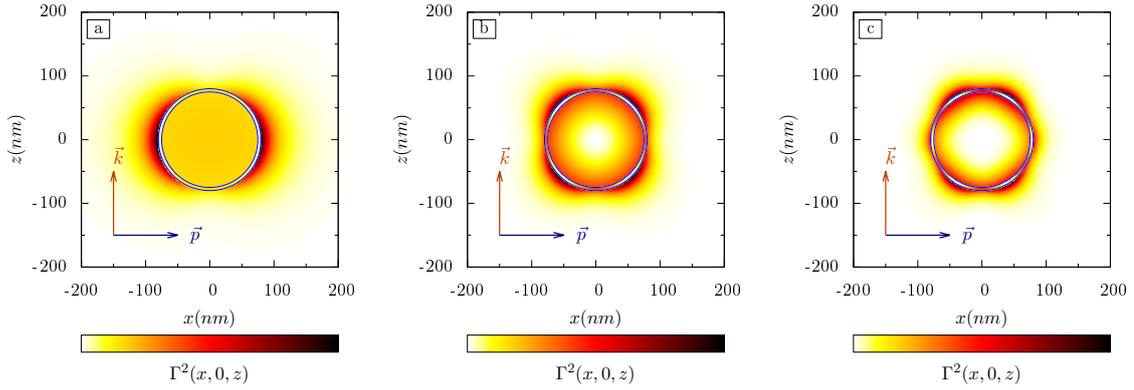


Figura 4.3: Incremento del campo eléctrico en el plano xz , $\Gamma^2(x, 0, z)$, para un NP núcleo-shell con $r = 75nm$ y $D = 5nm$ a tres diferentes λ y κ (cerca de los tres polos encontrados). Γ^2 se muestra en escala arbitraria. Las flechas naranja y azul representan las direcciones de propagación \vec{k} y polarización \vec{p} respectivamente. **a** $\lambda = 1085,9nm$ y $\kappa = -0,5450$. **b** $\lambda = 835,6nm$ y $\kappa = -0,1258$. **c** $\lambda = 724,5nm$ y $\kappa = -0,0923$.

hacia el azul respecto del máximo a $\kappa = 0$. El corrimiento al azul de los polos conforme κ aumenta, está de acuerdo con el comportamiento de los osciladores armónicos amortiguados (sección 2.2.1). Allí, al introducir las pérdidas de energía, se produce un corrimiento al rojo de las frecuencias resonantes, junto con un ensanchamiento espectral y una disminución de las intensidades del pico de resonancia. Consiguientemente, aumentando la ganancia, la cual disminuye las pérdidas, tendría que producir un desplazamiento al azul junto con un estrechamiento del ancho de pico y un incremento de su altura.

4.2.3. Ganancias dependientes de la longitud de onda

Hasta este punto, el tratamiento descrito no ha tenido en cuenta la dependencia con la longitud de onda de los medios activos, lo que es equivalente a considerar $\kappa(\lambda)$ como una función de delta Kronecker en la longitud de onda de excitación. Esto permitió mantener el análisis independiente de las particularidades del medio activo y para centrarse sólo en sus efectos generales. Aun así, el problema de añadir una dependencia con λ de κ puede ser fácilmente reinterpretada en los términos que se han descrito en este trabajo de tesis. Esencialmente, debido al principio de superposición, el comportamiento de sistemas con ganancias dependientes de la longitud de onda, pueden ser obtenidos por la apropiada ponderación de los resultados. La figura 4.4 muestra dos ejemplos de κ dependientes de la longitud de onda. Los paneles izquierdos (**a**, **c** y **e**) suponen que el colorante es rodamina B mientras que los paneles derechos (**b**, **d** y **f**) suponen una dependencia plana, o una aproximación de banda ancha. Los valores de Q_{ext} y Q_{sca} en cada frecuencia fueron calculados utilizando los valores de $\kappa(\lambda)$ mostrados en los paneles superiores (**a** y **b**). Dos aspectos son interesantes para notar en la figura. Primero, la aproximación de banda ancha tendría que ser utilizada con precaución cuando dos polos están suficientemente cerca. Como se mostró en el ejemplo, utilizar sin previo análisis esta aproximación puede conducir a valoraciones incorrectas de κ_{polo} y λ_{polo} . Segundo, la dependencia no plana de κ con λ habilita al sistema a transformarse de una estructura plasmónica regular a un SPASER, pasando primero por la condición de amplificación óptica.

4.2.4. Efecto de la geometría del sistema

En esta sección se discutirá la dependencia de las posiciones de los diferentes polos con los parámetros geométricos que describe la morfología del sistema: r y D . Este análisis puede resultar especialmente útil para experimentalistas, ya que da las condiciones que producirán actividad

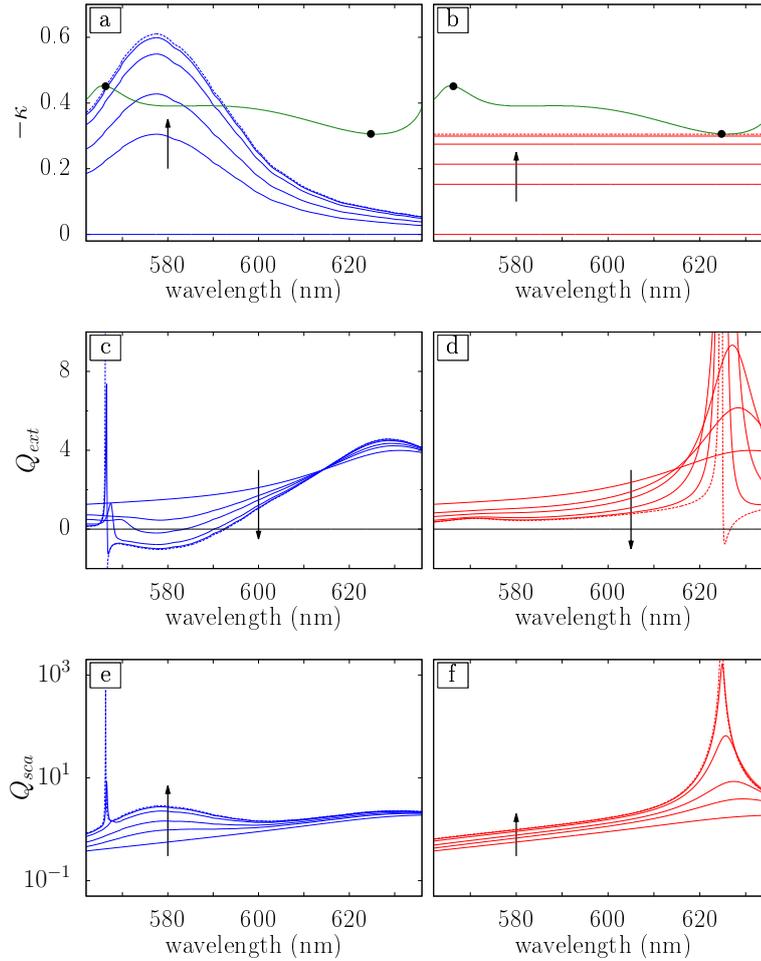


Figura 4.4: Los paneles izquierdos (**a**, **c** y **e**) utilizaron una dependencia de longitud de onda realista suponiendo que el colorante es rodamina B, cuyo espectro de emisión se tomó de la literatura⁽²²⁾. Los paneles derechos (**b**, **d** y **f**) suponen una aproximación de banda ancha. La compensación de pérdida total, $Q_{ext}(\lambda, \kappa) = 0$, se indica mediante una línea continua verde mientras que el SPASER condiona ($\lambda_{polo}, \kappa_{polo}$) se indican mediante círculos negros. Los paneles centrales (**c** y **d**) e inferiores (**e** y **f**) muestran los coeficientes de extinción y dispersión respectivamente calculados con los valores $\kappa(\lambda)$ mostrados en los paneles superiores. La dirección de las flechas indica valores cada vez más altos de κ . Se usó para la geometría de la CSNP $r = 65$ nm y $D = 12$ nm, ya que presenta polos cercanos a la emisión de este colorante.

SPASER en sistemas plasmónicos activos en la longitud de onda deseada.

Para encontrar los polos para una geometría dada, primeramente se calculó numéricamente Q_{sca} en función de λ y κ , de modo parecido a lo hecho en la sección 4.2.2. Luego, se registraron los valores de todos los máximos locales de Q_{sca} encontrados.

Para distinguir divergencias verdaderas de un máximo local, se usó un algoritmo de optimización (simplex⁽²³⁾), tomando como punto de partida a cada máximo local. La función de coste empleada fué Q_{sca}^{-1} . Se necesitó usar la expresión analítica de una interpolación cuadrática de los valores del índice de refracción de la coraza en las proximidades de cada λ que resulta en un máximo local de Q_{sca} . De esta manera, si el simplex converge en un valor de κ y λ a un valor finito de Q_{sca}^{-1} , el punto es un máximo local. En cambio, en un polo no podría converger a un valor de $Q_{sca}^{-1} \rightarrow 0$.

Se repitió este procedimiento variando sistemáticamente r y D . El parámetro r fue variado de 50 nm a 150 nm en pasos de 5 nm y el parámetro D entre 5 nm a 30 nm en pasos de 1 nm. Los intervalos en λ y $|\kappa|$ considerados fueron $350 - 1500$ nm y $0 - 3$ respectivamente. En esta exploración se hallaron 6703 máximos locales de Q_{sca} que se muestran en la figura 4.5.

Cerca de un polo, dos condiciones tendrían que ser cumplidas. Primero, la relación de la eficiencia de dispersión de modo dominante Q_{sca}^l y la total Q_{sca}^t tendría que ser muy cercana a 1, y segundo el valor de Q_{sca} tendría que tender al infinito. Se consideró que un par de valores κ_{polo} y λ_{polo} corresponde a un polo verdadero cuándo $Q_{sca} > 10^4$ y Q_{sca}^l/Q_{sca}^t es mayor que 0,999999.

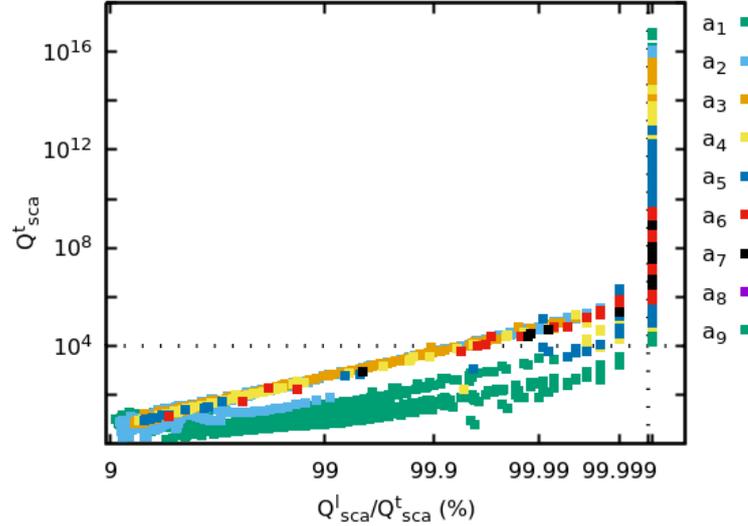


Figura 4.5: Q_{sca} en función de Q_{sca}^l/Q_{sca}^t (%) los 6703 máximos hallados, en una escala conveniente. Las líneas de puntos marcan los dos criterios de selección de los polos.

Cabe destacar que la metodología descrita hasta aquí tendría que ser equivalente a directamente encontrar los ceros de los denominadores de cada coeficiente a_l y b_l como en la literatura^(6,7). Aun así, este último método requiere el conocimiento de las expresiones analíticas para estos coeficientes. Nuestra propuesta, en cambio, podría ser fácilmente adaptada a cualquier método utilizado para el cálculo numérico de las secciones eficaces de dispersión. Por lo tanto, pueda ser aplicado a NPs de formas arbitrarias.

Con esta metodología se encontraron 2438 polos verdaderos, por razones de tamaño se decidió no incluir una tabla con estos valores, que pueden ser consultados en la información complementaria de la publicación que se desprende de este trabajo⁽²⁴⁾. Sin embargo para hallar tendencias en los polos se mostrará cómo su posición depende del ancho de la coraza D para tres r representativos. En figura 4.6 se muestra κ_{polo} y λ_{polo} versus D para núcleos pequeños, medianos y grandes ($r = 50nm$, $r = 80nm$ y $r = 140nm$).

En los paneles superiores (**a**, **b**, y **c**) se pueden observar las condiciones de SPASER en términos de λ y κ por separado. Los paneles inferiores (**d**, **e**, y **f**) resumen la información mostrada en él por los paneles de arriba (**a**, **b**, y **c**), ya que muestran los valores D como función de ambos κ y λ . El valor de D está indentificado con un código de color y el modo (dominante) que produce el SPASER puede ser distinguido como tipos de punto diferente. El modo dominante indicado en las figuras está indicado de acuerdo al nombre de los coeficientes de la ecuación 4.1. Note que varios polos pueden corresponder al mismo coeficiente a_l (en esta región no se encontraron polos b_l). Se puede observar que para una misma geometría, la condición de SPASER se cumple para diferentes pares de valores (λ , κ), los cuales pueden corresponder a distintos modos multipolares, pero también al mismo. Esto es, un mismo modo multipolar puede tener resonancias en múltiples regiones del plano (λ , κ). Esto último ocurre porque un polo es un cero en el denominador de los coeficientes de la ecuación 4.1, y esta condición en principio puede ser cumplida para varios pares de valores de λ y κ , dependiendo de la constante dieléctrica de los materiales utilizados. Todos estos polos compartirán el mismo perfil de campo electromagnético fuera de la CSNP, como se muestra la ecuación 4.6, pero diferirá en la distribución del campo electromagnético dentro de la CSNP. Los campos interiores no resultan útiles para las aplicaciones y generalmente no son accesibles experimentalmente. Por

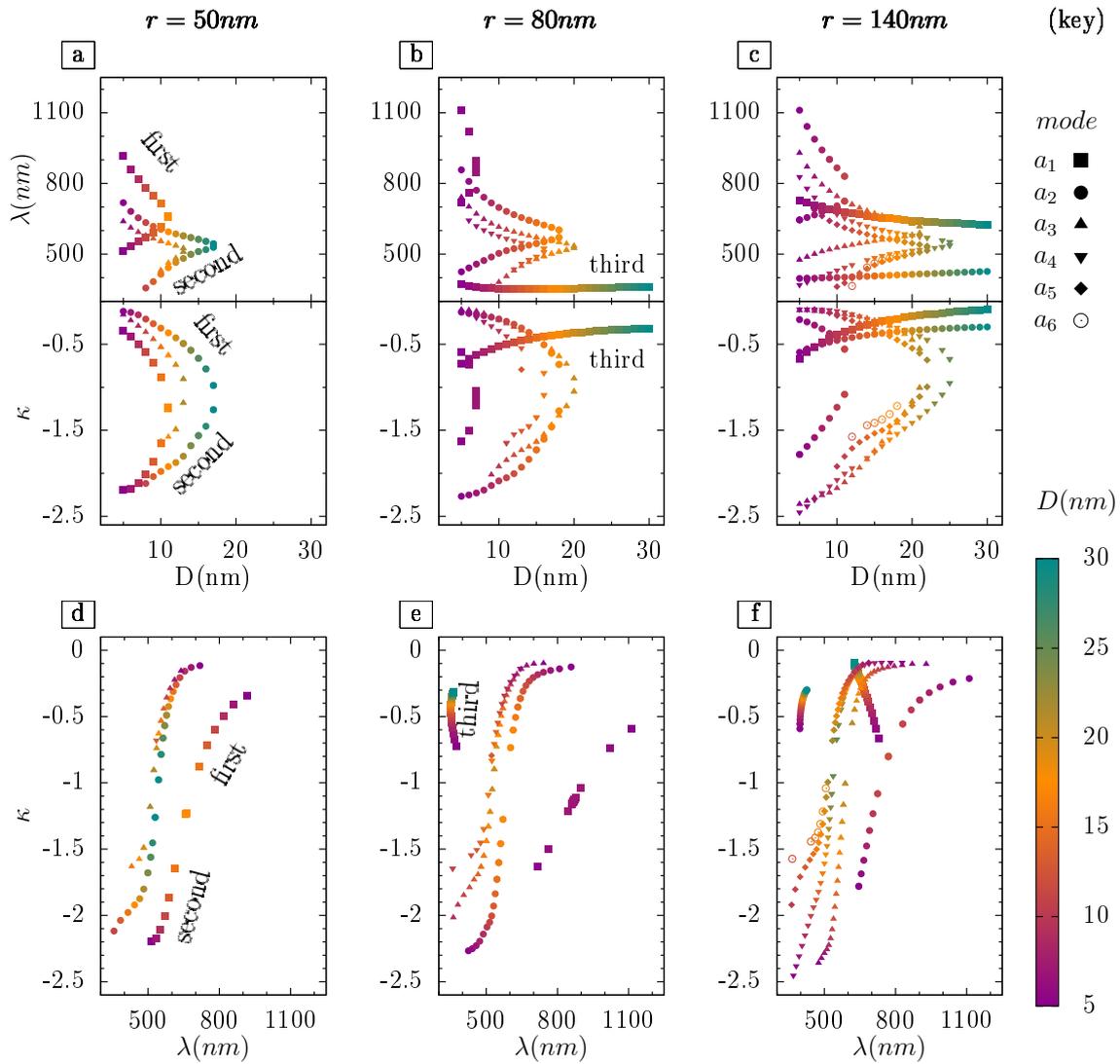


Figura 4.6: Los paneles superiores (a, b, y c) muestran la dependencia de la coordenada λ y κ del polo con el parámetro geométrico D . Los paneles (d, e, y f) resumen las dos dependencias anteriores de κ y λ en un solo panel. Todos los gráficos comparten el mismo código de color para D y los mismos símbolos para los modos de oscilación.

tanto, para los propósitos del trabajo presente no serán discutidos.

Para núcleos pequeños los sistemas se comportan como se muestra en la columna izquierda de figura 4.6. Típicamente, se ven dos ramas del mismo modo y opuesta dependencia de λ (y κ) con D . Estas ramas están denotadas como “primero” y “segundo” en esta figura. Note que hay un valor de D crítico en el cual dos polos del mismo orden colapsan en puntos excepcionales⁽²⁵⁾. Este fenómeno ha sido anteriormente informado en otros sistemas plasmónicos activos⁽¹¹⁾. Es interesante mostrar cómo ocurre el colapso de los polos al cambiar un parámetro y cómo se relaciona esto con la condición de compensación κ_{ctp} . La figura 4.7 muestra el colapso de dos polos a_1 con el aumento del ancho de coraza. Nótese, que al considerar un intervalo de κ mayor se puede apreciar que κ_{ctp} no es función simple de la longitud de onda, si no que se presenta como curvas cerradas donde pueden encontrarse varios polos cercanos, o bien como curvas cerradas en torno a polos alejados de los demás.

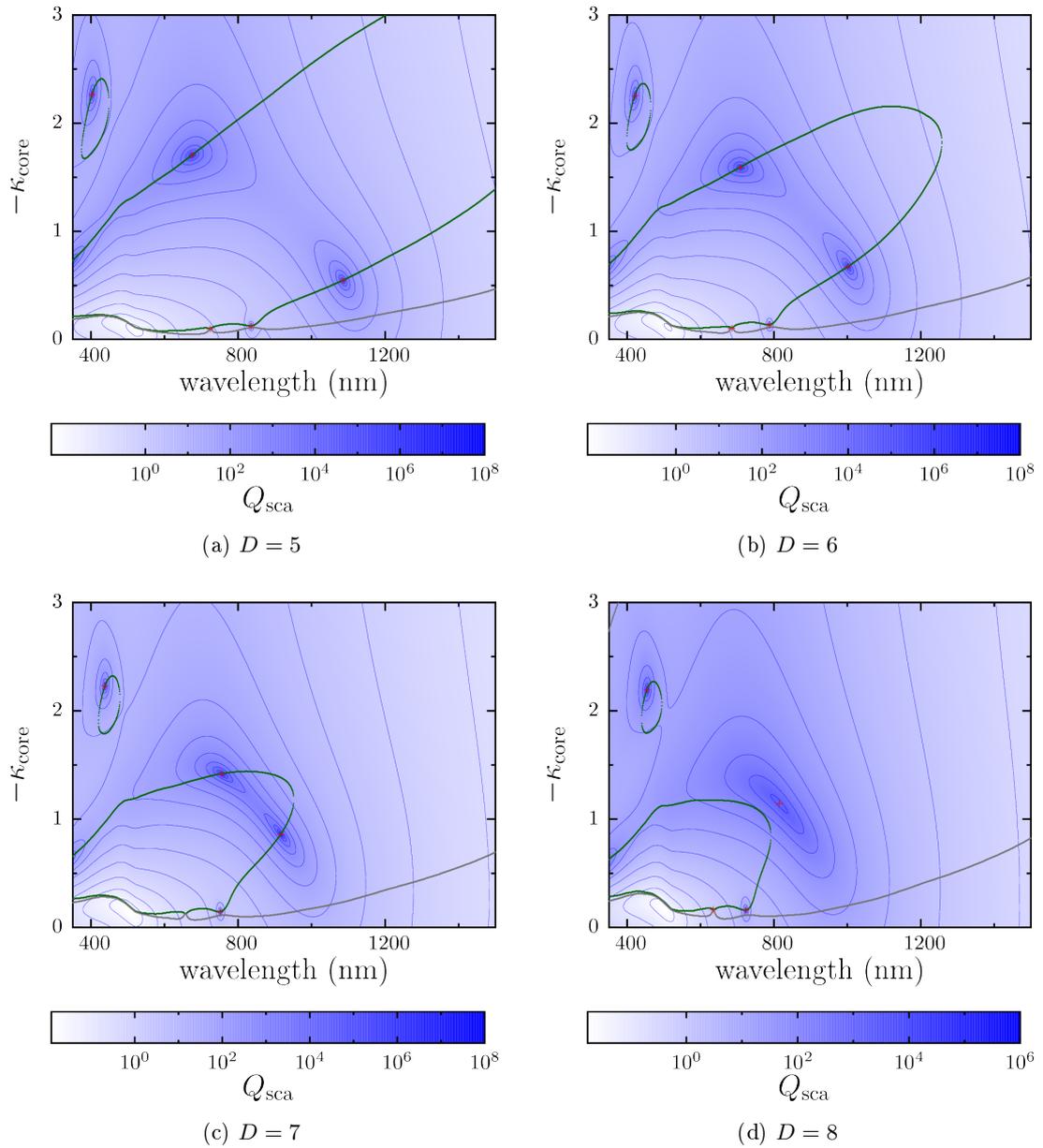


Figura 4.7: Colapso de los polos a_1 para $r_1 = 75\text{nm}$ y $D = 5 - 8\text{nm}$. κ_{ctp} está representado con puntos verdes, mientras que κ_{cpo} con puntos grises. Las Cruces rojas marcan los máximos locales hallados.

Seguidamente se continuará el análisis de la posición de los polos para las distintas geometrías. En el panel de abajo de la columna izquierda de la figura 4.6, uno puede notar que, para ambas ramas, $|\kappa_{polo}|$ disminuye conforme λ_{polo} aumenta. Este comportamiento está de acuerdo con lo publicado anteriormente⁽⁷⁾ y es compatible con la dependencia de la parte imaginaria de la polarizabilidad, como se discutió en torno a la figura 3.2, cuanto más grande λ mas pequeñas serán las pérdidas de energía. Para núcleos pequeños, este efecto siempre vence el aumento en la cantidad total de material absorbente con el aumento de D . Esto puede ser claramente visto en el caso de las segundas ramas, donde al aumentar D da en todos los casos un $|\kappa_{polo}|$ más pequeño (ver panel **d**).

Para núcleos intermedios, columna central de figura 4.6, aparecen modos de orden superior pero siguen la misma tendencia de λ vs D (y κ vs D) discutida arriba. La diferencia es la aparición de un tercer polo que corresponde también a un modo a_1 , que está nombrado en figura 4.6 como “tercero”. Esto resulta interesante ya que de un análisis simplificado, uno podría esperar a priori la aparición de dos modos como resultado de la interacción de dos resonancias. Algo similar a lo que se espera para moléculas usando una combinación lineal de orbitales atómicos.

Como se ha mencionado, el número de polos que surgen de igualar el denominador del coeficiente a_l a cero puede ser más de dos. La presencia de un tercer polo ha sido recientemente informado, incluso para partículas pequeñas en el límite cuasiestático⁽¹³⁾. Probablemente sólo debido a cuestiones numéricas, no se ha encontrado esta tercera solución para partículas con núcleos pequeños en el rango de parámetros estudiados. Note que este modo extra no sigue la tendencia descrita para las primer y segunda rama, esto es: al aumentar λ_{polo} no se correlaciona con un $|\kappa_{polo}|$ más pequeño. Sin embargo los polos con el mismo a_l tienen que presentar el mismo perfil de campo electromagnético fuera del NP. Entonces, para un radio dado y grosor de coraza, las pérdidas radiativas tienen que ser iguales para todos los polos que corresponden al mismo orden. Por lo tanto la diferencia en los valores de κ_{polo} tienen que surgir de las diferencias de las pérdidas óhmicas, las cuales dependen de los campos en el interior de la CSNP. Un hecho interesante es que este polo no siempre sigue la misma tendencia para κ_{polo} - λ_{polo} , ver paneles **e**) y **f**). Para núcleos más grandes (paneles **c** y **f**) la diferencia principal es la aparición de modos de orden más altos adicionales como es de esperar. En general con los aumentos de r , y para el mismo orden multipolar, hay un corrimiento de los polos a valores más pequeños de D . Para un dado multipolo, esto está acompañado por un corrimiento al rojo de λ_{polo} con r .

4.3. Nanoesferas núcleo-coraza en el límite cuasiestático

Si bien en las secciones precedentes se ha resuelto el problema de encontrar y describir las condiciones de SPASER para esferas de tamaños asequibles, la complejidad de la ecuación de Mie dificulta el entendimiento profundo de la física detrás de los fenómenos que se describen. Por ello, se decidió terminar este capítulo enfrentando el mismo problema en el límite cuasiestático, donde se pueden hacer aproximaciones sencillas y darle un tratamiento complementario, reduciendo la polarizabilidad de las esferas concéntricas a la de una esfera equivalente.

Nuestro método de la esfera equivalente consiste en encontrar una esfera de constante dieléctrica a determinar, tal que tenga el mismo radio r_2 y la misma polarizabilidad que el sistema a representar. La polarizabilidad de esta esfera equivalente “ee” es:

$$\alpha_{ee} = 4\pi r_2^3 \frac{(\varepsilon_{eq} - \varepsilon_m)}{(\varepsilon_{eq} + 2\varepsilon_m)} \quad (4.11)$$

Igualando la expresión 4.11 a la polarizabilidad de dos esferas concéntricas α_{cs} en el límite cuasiestático, que se obtiene al evaluar la ecuación 3.18, se obtiene la expresión para este medio efectivo:

$$\varepsilon_{eq} = \frac{1 + 2\alpha_{cs}/(4\pi r_2^3)}{1 - \alpha_{cs}/(4\pi r_2^3)} \varepsilon_m$$

considerando la partes real e imaginaria de $\varepsilon_{eq} = \varepsilon_{eqR} + i\varepsilon_{eqI}$ y la del medio real, la ecuación

4.11 se puede escribir como:

$$\alpha_{ee} = 4\pi r_2^3 \frac{(\varepsilon_{eqR} - \varepsilon_m)(\varepsilon_{eqR} + 2\varepsilon_m) - \varepsilon_{eqI}^2 + i3\varepsilon_m \varepsilon_{eqI}}{(\varepsilon_{eqR} + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_{eqI}^2}$$

La extinción entonces se puede expresar como:

$$C_{ext} = kIm\{\alpha_{ee}\} = k4\pi r_2^3 \frac{3\varepsilon_m \varepsilon_{eqI}}{(\varepsilon_{eqR} + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_{eqI}^2} \quad (4.12)$$

De esta ecuación se deduce que el signo de la extinción sera el mismo que el de la parte imaginaria de la constante dieléctrica efectiva de la esfera. Tomando el módulo cuadrado de la ecuación 4.11

$$|\alpha_{ee}|^2 = (4\pi r_2^3)^2 \frac{(\varepsilon_{eqR} - \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_{eqI}^2}{(\varepsilon_{eqR} + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_{eqI}^2}$$

se pueden plantear la secciones eficaces de dispersión y absorción:

$$C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} (4\pi r_2^3)^2 \frac{(\varepsilon_{eqR} - \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_{eqI}^2}{(\varepsilon_{eqR} + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_{eqI}^2} \quad (4.13)$$

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{sca} = \frac{k(4\pi r_2^3)3\varepsilon_{eqI}\varepsilon_m - \frac{k^4}{6\pi}(4\pi r_2^3)^2((\varepsilon_{eqR} - \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_{eqI}^2)}{(\varepsilon_{eqR} + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_{eqI}^2} \quad (4.14)$$

El medio efectivo provoca una divergencia en la polarizabilidad cuando se cumpla que el valor complejo $\varepsilon_{eq} = -2\varepsilon_m$. Esto implica que su parte real $Re\{\varepsilon_{eq}\} = -2\varepsilon_m$ y su parte imaginaria $Im\{\varepsilon_{eq}\} = 0$, dado que el medio no es absorbente.

A continuación se analizará lo que sucede con las propiedades de campo lejano en estas condiciones:

-Extinción: el numerador de la eq 4.12 es proporcional a la parte imaginaria de la constante dieléctrica efectiva. Su denominador tiende a cero positivo ya que es un módulo cuadrado. Entonces la extinción tiene un polo que cambia de signo cuando lo hace la parte imaginaria de ε_{eq} .

-Dispersión: el numerador de la eq 4.13 es un valor positivo; su denominador, es un número positivo que tiende a cero. Por lo tanto, la sección eficaz de dispersión tiende al infinito positivo.

-Absorción: el numerador de la eq 4.14 tiende al mismo valor que el del coeficiente dispersión, ya que el de la extinción es nulo. El denominador es común a las 3 ecuaciones, por lo tanto, la sección eficaz de absorción tiende a la de dispersión cambiada de signo.

Este comportamiento es completamente análogo al descrito en la sección 4.2.0.2, salvo porque ahora se puede identificar κ_{ctp} con el valor de κ donde $Im\{\varepsilon_{eq}\} = 0$. La diferencia es que los polos se encontrarán en los cruces de las curvas κ_{ctp} con $Re\{\varepsilon_{eq}\} = -2\varepsilon_m$.

4.3.1. Efecto del tamaño en la compensación de pérdidas

Cuando la parte imaginaria de ε_{eq} es positiva, los términos de extinción y dispersión son positivos. Cuando la parte imaginaria de ε_{eq} es negativa, el término de extinción se hace negativo, por lo que la absorción cambia de signo cuando la contribución de la extinción iguale la de dispersión, por lo que κ_{cpo} tiene un valor distinto a κ_{ctp} . Este corrimiento del polo será menor cuanto mas pequeño sea el radio externo ya que, el término de extinción, proporcional a r_2^3 , va a dominar la ecuación 4.14 porque el término correspondiente a la dispersión es proporcional a r_2^6 . Entonces para radios que tienden a cero, ambas secciones eficaces cambian de signo para el mismo valor de κ y λ . Se ilustra esto en la figura 4.8, donde se compara los κ_{ctp} y κ_{cpo} obtenidos con la ecuación de Mie con los de la aproximación descrita más arriba.

Nótese que, a medida que se disminuye el tamaño del sistema, primero convergen las soluciones de Mie y la del límite cuasiestático, luego convergen las curvas de κ_{ctp} y κ_{cpo} , indicando que a pesar del uso de un medio de ganancia se puede despreciar el término de dispersión, por lo que extinción y absorción son aproximadamente iguales, para esferas pequeñas.

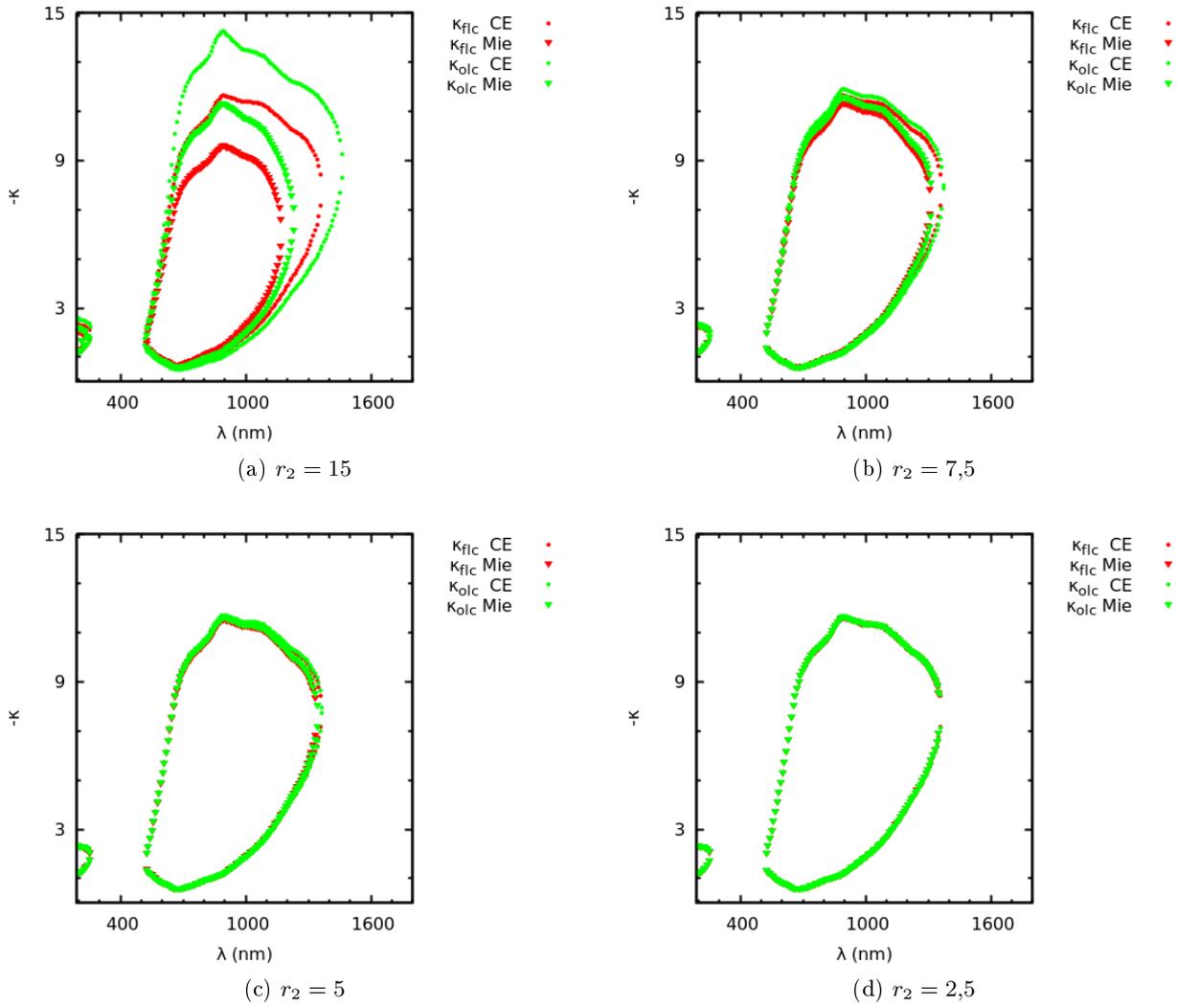


Figura 4.8: Comparación de las curvas κ_{ctp} y κ_{cpo} calculadas con la teoría de Mie y la aproximación cuasiestática para esferas concéntricas de igual relación de radios $r_1/r_2 = 0,6$.

4.3.2. La condición de SPASER

El formalismo presentado permite describir qué sucede con las propiedades del campo lejano en los polos de la polarizabilidad. Sin embargo, para encontrar donde están esos polos se debe analizar la ecuación 3.18. Los polos se encontrarán donde se anule el denominador de dicha ecuación:

$$(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) + f(2\varepsilon_2 - \varepsilon_m)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) = 0 \quad (4.15)$$

donde ε_m es la constante dieléctrica del medio, ε_1 la del material en la esfera interna (de radio r_1), ε_2 la del material en la esfera externa (de radio r_2) y f es la fracción de volumen de la esfera interior $(r_1/r_2)^2$. La longitud de onda λ fija los valores de ε de todos los materiales, salvo ε_1 que se controla con la ganancia, este valor se obtiene despejando ε_1 de la relación 4.15:

$$\varepsilon_1 = \frac{f(2\varepsilon_2 - 2\varepsilon_m) - 2(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m)}{f(2\varepsilon_2 - \varepsilon_m) + (\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m)}\varepsilon_2$$

recordando que $N_1^2 = (\eta_1 + i\kappa_1)^2 = \varepsilon_1\mu_1/\varepsilon_0\mu_0$, para un material no magnético ($\mu_1 = \mu_0$) el valor de κ_1 está dado por:

$$\kappa_1 = iN_1 - i\sqrt{\varepsilon_1/\varepsilon_0}$$

κ_1 debe ser real, por lo que sólo habrá polos siempre que la parte imaginaria de esta expresión sea nula, es decir: se encontrará un polo en $\kappa_1 = im\{\sqrt{\varepsilon_1/\varepsilon_0}\}$ si y solo si $Re\{\sqrt{\varepsilon_1/\varepsilon_0}\} = N_1$.

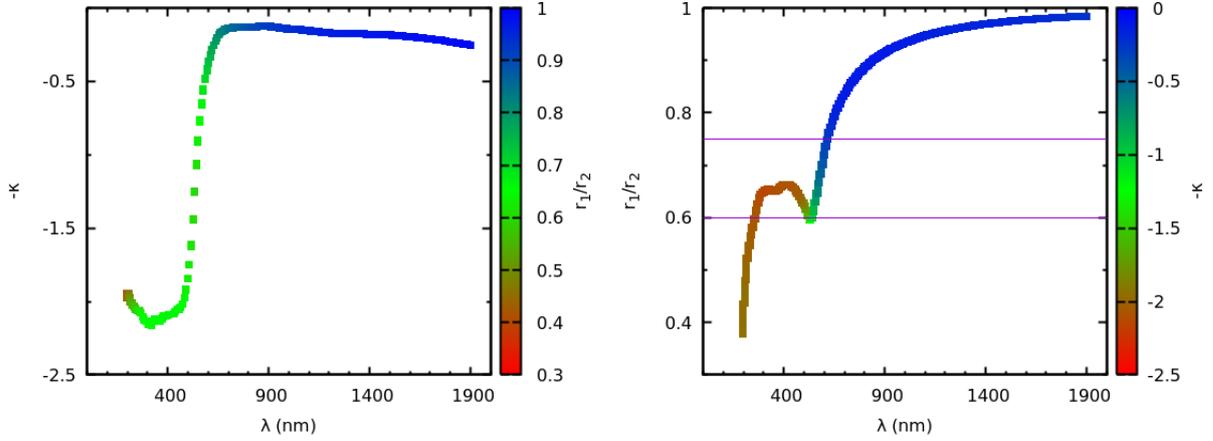


Figura 4.9: Posiciones de los polos (λ, κ) en el límite cuasiestático, el núcleo es de sílica activa y la coraza de oro. La escala de colores representa para el panel izquierdo los valores de r_1/r_2 y para el panel derecho $-\kappa$

Con esta herramienta se puede calcular el valor de κ para todos los polos de las esferas de un dado material en función de la relación de radios y la longitud de onda. Obteniendo todas las posibles condiciones de SPASER, con núcleo de sílica y coraza de oro, como se muestra en la figura 4.9. El panel superior de esta figura es análogo a la figura 4.6 para un radio fijo pequeño, se encuentran las dos ramas de las soluciones y su tendencia con el espesor de la coraza dada por la relación de radios, es la misma. Los resultados mostrados en esta figura son generales para cualquier esfera, por lo cual no se especificará los valores de r_1 y r_2 o D .

En el panel inferior se grafica los mismos datos, pero mostrando en el eje vertical la relación de radios y en colores los valores de κ_{ctp} . Como se puede apreciar, dependiendo de la relación de radios, pueden encontrarse uno, dos y hasta 3 polos, en distintas longitudes de onda y valores de ganancia, como lo indican las líneas horizontales para dos relaciones de radios distintas. Estas líneas muestran las dos relaciones de radios en las que se calculó las eficiencias de campo lejano, en función de κ_1 y λ , como se ha escogido un radio pequeño $Q_{ext} \simeq Q_{abs}$, por lo que sólo se mostrará Q_{ext} y Q_{sca} para cada una. El primer ejemplo es para $r_1 = 3nm$ y $r_2 = 4nm$, se muestra en la figura 4.10 en los paneles superiores el valor de ε_{eq} y en los inferiores Q_{ext} y Q_{sca} .

En los paneles superiores los puntos en amarillo y naranja se corresponden con los valores donde $Re\{\varepsilon_{eq}\} = -2\varepsilon_m$ y $Im\{\varepsilon_{eq}\} = 0$ respectivamente. En los paneles inferiores se grafican estas dos curvas, en cuyo intersección se puede apreciar el polo.

El segundo ejemplo que se muestra en la figura 4.11 es para $r_1 = 3nm$ y $r_2 = 5nm$. Para esta relación de radios, se hallan tres polos, ya que se encuentran tres cruces en las curvas de $Re\{\varepsilon_{eq}\} = -2\varepsilon_m$ y $Im\{\varepsilon_{eq}\} = 0$. Todos los polos hallados en los dos ejemplos, pertenecen al conjunto de polos hallados con la fórmula analítica y que fueron mostrados en la figura 4.9. Como era de esperar, los polos de Q_{sca} son positivos, mientras que los de Q_{ext} cambian de signo conforme cambia de signo $Im\{\varepsilon_{eq}\}$.

4.3.3. El colapso de los polos

En la figura 4.9 se ha encontrado nuevamente las dos ramas que colapsan para alguna relación de radios del sistema, conforme se mostró en la sección 4.2.4 en el marco de la teoría de Mie. En las figuras 4.10 y 4.12, se mostraron dos sistemas con un número distinto de polos. En el límite cuasiestático se cuenta con una forma analítica para hallar los polos a través del valor de ε_{eq} . Esta constante dieléctrica efectiva es función de la polarizabilidad de las esferas concéntricas, por lo

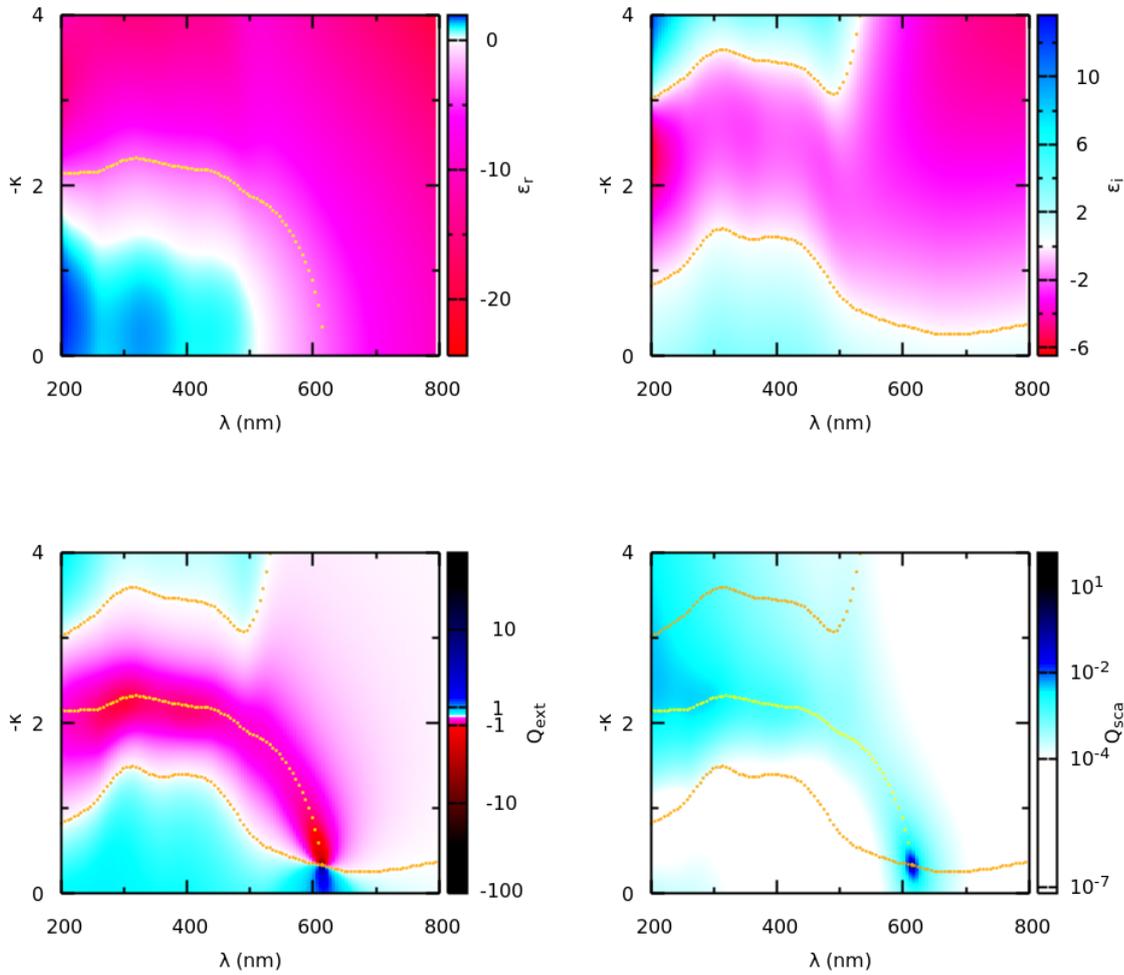


Figura 4.10: **Arriba izquierda:** parte real de ε_{eq} . **Arriba derecha:** parte imaginaria de ε_{eq} . **Abajo izquierda:** Q_{ext} en escala logarítmica, salvo en el intervalo de -1 a 1 donde es lineal (y contiene los colores cyan, blanco y magenta). **Abajo derecha:** Q_{sca} , en escala logarítmica. Los valores donde se cumple $Re\{\varepsilon_{eq}\} = -2\varepsilon_m$ están marcados con puntos amarillos, mientras que los que $Im\{\varepsilon_{eq}\} = 0$ están en naranja.

tanto es función de las constantes dieléctricas de los materiales y la relación de radios, es decir es función de λ , κ y r_1 y r_2 . Por lo tanto, se puede hacer un seguimiento de los cruces de las curvas $Re\{\varepsilon_{eq}\} = -2\varepsilon_m$ y $Im\{\varepsilon_{eq}\} = 0$ para un radio interno fijo $r_1 = 3nm$ y para cuatro r_2 que cubren la zona donde colapsan los polos. Estas curvas están graficadas en la figura 4.12.

En esta figura se pueden apreciar los cruces de $Re\{\varepsilon_{eq}\} = -2\varepsilon_m$ con $Im\{\varepsilon_{eq}\} = 0$, lo que definirá la posición de los polos. Al incrementar el radio externo, la formas peculiares de estas curvas se restringen a un espacio más pequeño de λ y κ y se alejan entre sí. Esto hace que el número de cruces que presentan varíe entre uno y tres, por lo que se hallan entre una y tres singularidades.

4.4. Conclusiones

Se ha estudiado exhaustivamente la dependencia de la respuesta de nanoesferas núcleo-coraza, donde el núcleo de sílica está dopado con un medio activo y la coraza es de oro. Los sistemas estudiados son factibles de obtener experimentalmente y tienen la ventaja de generar zonas de grandes valores de incremento de campo alrededor de la estructura plasmónica, en principio físicamente

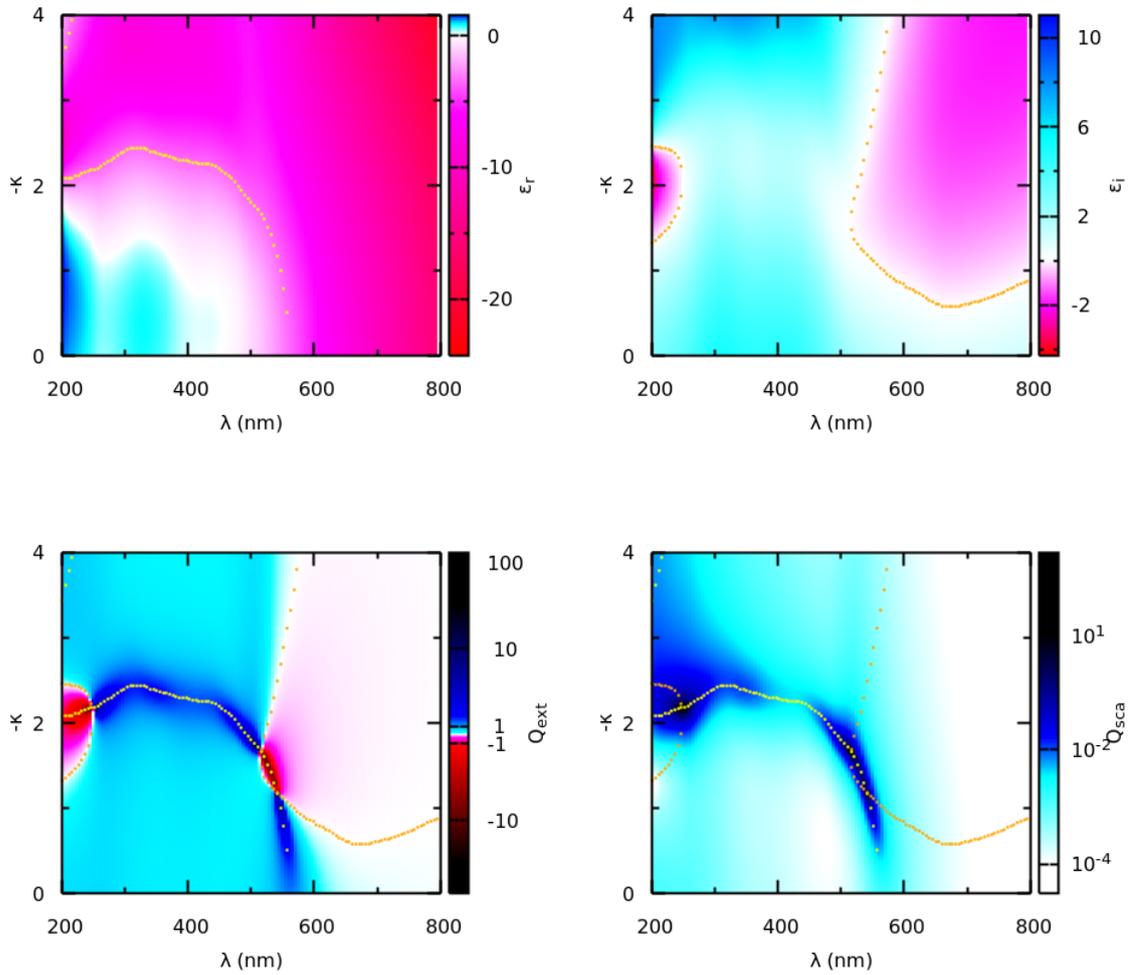


Figura 4.11: **Arriba izquierda:** parte real de ε_{eq} . **Arriba derecha:** parte imaginaria de ε_{eq} . **Abajo izquierda:** Q_{ext} en escala logarítmica, salvo en el intervalo de -1 a 1 donde es lineal (y contiene los colores cyan, blanco y magenta). **Abajo derecha:** Q_{sca} , en escala logarítmica.

accesibles para propósitos de sensado. Se ha demostrado analíticamente que para una CSNP con ganancia, la magnitud del incremento de campo es proporcional a la sección eficaz de dispersión en las cercanías de las divergencias. Se ha utilizado este resultado para encontrar las condiciones de SPASER directamente de los polos de la sección eficaz de dispersión. Como se discutió en la sección 4.2, este método también puede ser aplicado a NPs de otras morfologías. Se ha encontrado que las condiciones de SPASER siempre se encuentran en las curvas dadas por κ_{ctp} vs λ , donde κ_{ctp} en los que se da la condición de compensación de pérdida total. Las curvas de κ_{ctp} vs λ también determinan la condición para amplificación óptica. Debido a que las condiciones de SPASER son discretas, es posible poner a punto el sistema para actuar como un SPASER o como un amplificador óptico, si la respuesta en frecuencia del medio activo es estrecha. Se han informado diferentes condiciones SPASER para cada modo multipolar, disponible para el conjunto de parámetros geométricos que definen la morfología del sistema. Nuestro estudio sistemático ha cubierto un gran rango de condiciones experimentales posibles, los cuales pueden resultar especialmente útiles para los experimentalistas que trabajan en sistemas similares. Los resultados de este trabajo serán útiles para muchas aplicaciones, incluyendo amplificación óptica, pero especialmente para el sensado, ya que los campos cercanos que producen los SPASERs son enormes.

Finalmente se encontraron las singularidades en el límite cuasiestático. Si bien en este límite

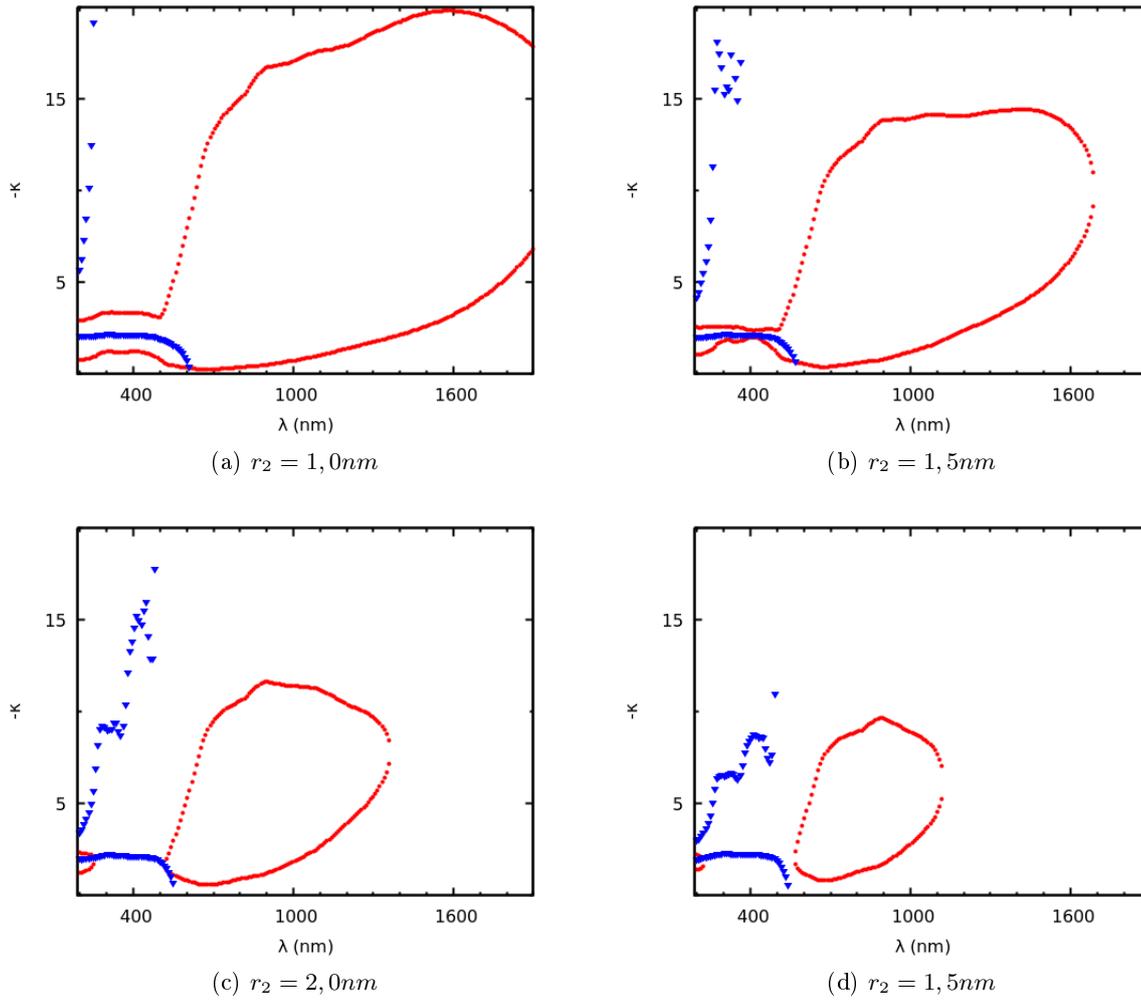


Figura 4.12: Curvas de $Re\{\varepsilon_{eq}\} = -2\varepsilon_m$ en triángulos azules y $Im\{\varepsilon_{eq}\} = 0$ en círculos rojos para una esfera interna de radio interno $r_1 = 3nm$ y distintos radios externos.

no son tan sencillas de sintetizar las estructuras, la metodología para enfrentar este problema es complementaria, más intuitiva y rigurosa, por lo que permite una mayor comprensión de la fotofísica detrás de los SPASERS. Gracias al método de la esfera equivalente, desarrollado en esta tesis, se ha podido identificar la compensación total de pérdidas con la nulidad de la parte imaginaria de ε_{eq} y la condición de SPASER que se da conjuntamente con $Re\{\varepsilon_{eq}\} = -2\varepsilon_m$. También se han hallado todos los posibles polos en este límite, calculando analíticamente los valores de κ_{polo} para un gran rango de longitudes de onda, lo que permitió entender el porqué de la aparición de hasta tres polos del mismo modo para algunas geometrías del sistema.

4.5. Bibliografía del capítulo

- [1] S. L. Westcott, S. J. Oldenburg, T. R. Lee, and N. J. Halas, "Formation and Adsorption of Clusters of Gold Nanoparticles onto Functionalized Silica Nanoparticle Surfaces," *Langmuir*, vol. 14, p. 5396, 1998.
- [2] N. Phonthammachai, J. C. Y. Kah, G. Jun, C. J. R. Sheppard, M. C. Olivo, S. G. Mhaisalkar, and T. J. White, "Synthesis of contiguous silica-gold core-shell structures: Critical parameters and processes," *Langmuir*, vol. 24, p. 5109, 2008.
- [3] C. F. Bohren and D. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley science paperback series, Wiley, 1983.
- [4] S. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer US, 2007.
- [5] M. I. Stockman, "Spaser as Nanoscale Quantum Generator and Ultrafast Amplifier," *J. Opt.*, p. 1, 2009.
- [6] N. Calander, D. Jin, and E. M. Goldys, "Taking plasmonic core-shell nanoparticles toward laser threshold," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, p. 7546, 2012.
- [7] Y. Huang, J. J. Xiao, and L. Gao, "Antibonding and bonding lasing modes with low gain threshold in nonlocal metallic nanoshell," *Opt. Express*, vol. 23, p. 8818, 2015.
- [8] "The design and simulated performance of a coated nano-particle laser.," *Opt. Express*, vol. 15, p. 2622, 2007.
- [9] Z.-Y. Li and Y. Xia, "Metal nanoparticles with gain toward single-molecule detection by surface-enhanced Raman scattering," *Nano Lett.*, vol. 10, p. 243, 2010.
- [10] S.-Y. Liu, J. Li, F. Zhou, L. Gan, and Z.-Y. Li, "Efficient surface plasmon amplification from gain-assisted gold nanorods," *Opt. Lett.*, vol. 36, p. 1296, 2011.
- [11] R. A. Bustos-Marún, A. D. Dente, E. A. Coronado, and H. M. Pastawski, "Tailoring optical fields emitted by subwavelength nanometric sources," *Plasmonics*, vol. 9, p. 925, 2014.
- [12] N. Arnold, B. Ding, C. Hrelescu, and T. a. Klar, "Dye-doped spheres with plasmonic semi-shells: Lasing modes and scattering at realistic gain levels," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 4, p. 974, 2013.
- [13] N. Arnold, C. Hrelescu, and T. Klar, "Minimal spaser threshold within electrodynamic framework: Shape, size and modes," *Ann. Phys. (Berlin)*, vol. 528, p. 295, 2016.
- [14] D. G. Baranov, E. S. Andrianov, A. P. Vinogradov, and A. A. Lisyansky, "Exactly solvable toy model for surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation.," *Opt. Express*, vol. 21, p. 10779, 2013.
- [15] M. I. Stockman, "Spaser Action, Loss Compensation, and Stability in Plasmonic Systems with Gain," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, p. 156802, 2011.
- [16] S. Oldenburg, R. Averitt, S. Westcott, and N. Halas, "Nanoengineering of optical resonances," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 288, p. 243, 1998.
- [17] J. Razink and N. Schlotter, "Correction to "preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction" by g.h. bogush, m.a. tracy and c.f. zukoski iv, journal of non-crystalline solids 104 (1988) 95-106," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 353, p. 2932, 2007.

- [18] N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy, "Seeding growth for size control of 5-40 nm diameter gold nanoparticles," *Langmuir*, vol. 17, p. 6782, 2001.
- [19] I. H. Malitson, "Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 55, p. 1205, 1965.
- [20] P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical Constants of the Noble Metals," *Phys. Rev. B*, vol. 6, p. 4370, 1972.
- [21] H. Suzuki and I.-y. S. Lee, "Calculation of the Mie scattering field inside and outside a coated spherical particle," *Int. J. Phys. Sci.*, vol. 3, p. 038, 2008.
- [22] X. Gao, J. He, L. Deng, , and H. Cao, "Synthesis and characterization of functionalized rhodamine b-doped silica nanoparticles," *Opt. Mater.*, vol. 31, p. 1715, 2009.
- [23] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 3 ed., 2007.
- [24] N. Passarelli, R. A. Bustos-Marún, and E. A. Coronado, "Spaser and optical amplification conditions in gold-coated active nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, p. 24941, 2016.
- [25] I. Rotter, "A non-hermitian hamilton operator and the physics of open quantum systems," *J. Phys. A: Math. Theor.*, vol. 42, p. 153001, 2009.

Capítulo 5

Ferroplasmónica

En este capítulo se discutirán algunos avances en una reciente rama de la plasmónica llamada ferroplasmónica, que surge a partir de encontrar actividad plasmónica en materiales ferromagnéticos, que normalmente tienen una pobre actividad plasmónica, al interactuar con materiales plasmónicos. Se demostrará que mediante esta interacción de campo cercano se generan nuevas resonancias en el UV-Visible con incrementos de campo promisorios para diversas aplicaciones.

5.1. Interacciones ferroplasmónicas

Primeramente, se abordará la discusión centrandó nuestra atención en qué características debe tener un material para tener actividad plasmónica en relación a las propiedades intrínsecas de los materiales estudiados: plata, oro, hierro, cobalto y níquel. Como ya se ha discutido, el valor complejo de la constante dieléctrica del material juega un rol de gran importancia en la respuesta óptica de un material. La parte real ϵ_r e imaginaria ϵ_i de la constante dieléctrica de los materiales que se discuten en este capítulo⁽¹⁾ ⁽²⁾ se muestran en la figura 5.1. Todos estos metales tienen constantes dieléctricas con comportamientos que, a grandes rasgos, son similares, y pueden ser explicadas mediante el modelo de Drude considerando las transiciones de interbanda, como se discutió en la sección 2.2.5.

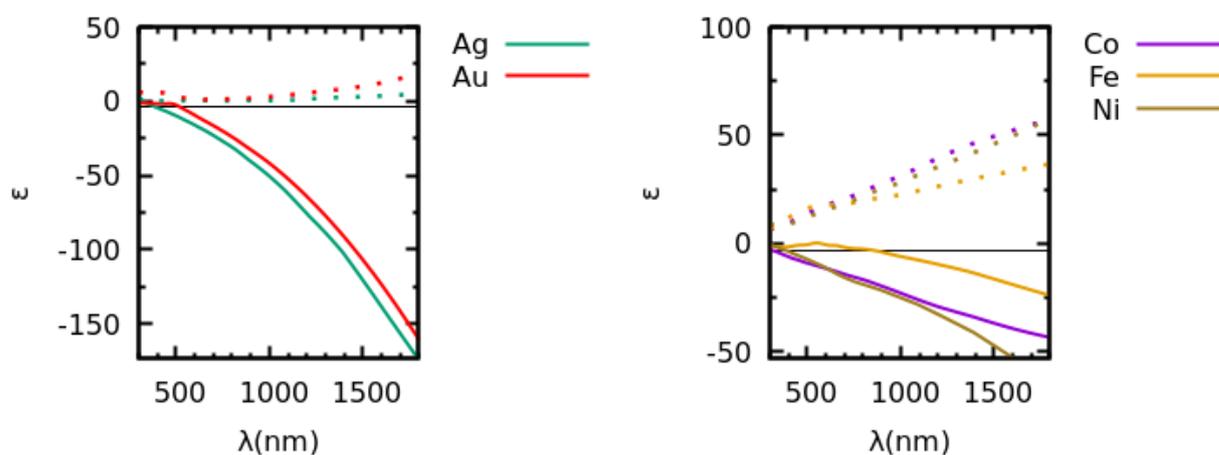


Figura 5.1: Constantes dieléctricas de: **Izquierda:** oro y plata; **Derecha:** cobalto, hierro y níquel. Las curvas en línea continua de ambos paneles representan la parte real de ϵ y las de puntos su parte imaginaria. La línea horizontal muestra el valor -3.54, que corresponden a la resonancia de Frölich en agua.

En la región espectral cercana al visible la permeabilidad de estos metales es igual a la del vacío (sección 2.2.2) por lo que la magnetización será nula. Para determinar si una dada nanoestructura

NE tiene actividad plasmónica sólo bastará con describir su campo eléctrico, una vez definida la morfología y el medio ambiente químico para obtener expresiones para el cálculo de campo cercano y lejano.

5.2. Nanoesferas plasmónicas y ferromagnéticas

Se comenzará el análisis utilizando esferas en el límite cuasiestático (sección 3.1.3). En este límite la expresión de la polarizabilidad es conocida, simple y suficiente para demostrar por qué se encuentra actividad plasmónica en el oro y plata, pero no así en los otros tres metales.

La expresión de la polarizabilidad de una esfera en el límite cuasielectrostático, ecuación 3.8, en función de las propiedades ópticas del medio ε_m y del metal $\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$ es:

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} = 4\pi a^3 \frac{(\varepsilon_r - \varepsilon_m)(\varepsilon_r + 2\varepsilon_m) + \varepsilon_i^2 + i3\varepsilon_i\varepsilon_m}{(\varepsilon_r + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_i^2} \quad (5.1)$$

El segundo miembro se obtiene considerando que $\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$, y multiplicando numerador y denominador por el complejo conjugado del denominador. De esta forma, se obtiene un denominador real que se anula en la condición de resonancia. En una primera aproximación, si la parte imaginaria es pequeña, se producirá un máximo en la polarizabilidad a la longitud de onda λ en que se cumpla que $\varepsilon_r = -2\varepsilon_m$ (condición de Frölich⁽³⁾). Si el medio externo es agua $\varepsilon_m = 1,77$ (valor real prácticamente constante en la región espectral estudiada), la resonancia se hallará en el punto de corte de las curvas ε_r de cada metal con $\varepsilon_r = -3,54$, valor que se muestra en el panel izquierdo de la figura 5.1. Para plata, esta condición se cumple en $\lambda \simeq 490nm$ y para oro en $\lambda \simeq 510nm$. Para este último metal, la condición de Frölich no conduce a valores precisos de la λ de resonancia, ya que ε_i tiene un valor pequeño pero apreciable. En los otros metales, los ferromagnéticos, el valor de ε_i es grande, por lo que se buscará una forma más rigurosa para hallar las resonancias.

Cuando ε_i es significativo, se debe analizar a qué longitud de onda la expresión completa $(\varepsilon_r + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_i^2$ se acerca a cero. En la figura 5.2 se grafica el valor de esta expresión para estos cinco metales, en función de la longitud de onda en el vacío λ . Nótese cómo, a pesar de cumplir con la condición de Frölich para alguna(s) longitud(es) de onda, los metales ferromagnéticos cobalto, hierro y níquel presentan los mínimos valores del denominador de la polarizabilidad, en el límite inferior del intervalo de longitudes de onda de interés, con valores relativamente grandes. En contraste, oro y plata presentan un mínimo absoluto cerca de las longitudes de onda anticipadas por la condición de Frölich, $\lambda = 550nm$ y $\lambda \sim 490nm$ respectivamente. Debido a esto, es esperable que los metales ferromagnéticos tengan actividad óptica para longitudes de onda corta, pero no una resonancia plasmónica, en el intervalo de longitudes de onda estudiado.

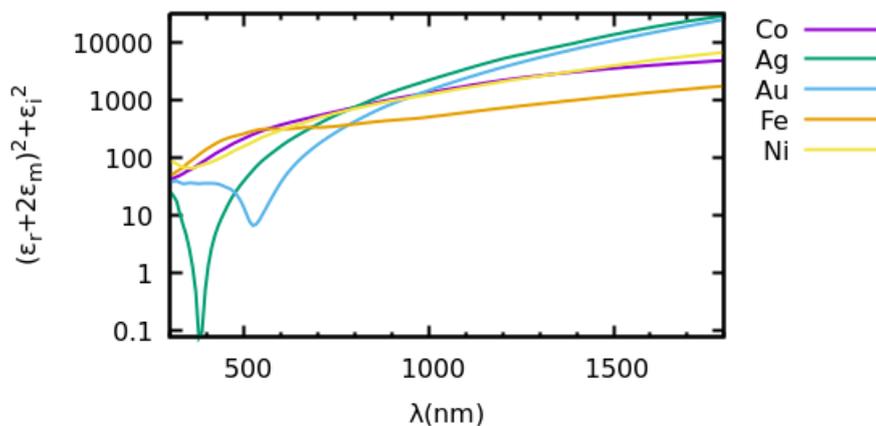


Figura 5.2: Denominador de la polarizabilidad de las esferas de oro, plata, cobalto, hierro y níquel, en el límite cuasiestático. El medio ambiente químico que simula ser agua ($\varepsilon_m = 1,77$).

La sección eficaz de dispersión en el límite cuasielectrostático (ecuación 3.10) se puede escribir de la siguiente manera, recordando que $2\pi/\lambda$:

$$C_{sca} = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right|^2 = \frac{1}{\beta \lambda^4} \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right|^2 \quad (5.2)$$

Donde $\beta = 6/(256\pi^5 a^6)$, es una constante si se compara esferas de igual radio a . Esto permite analizar la espectroscopía independientemente del tamaño de la esfera si se grafica βC_{sca} en función de λ , como en el panel izquierdo de la figura 5.3 para los cinco metales que se analizan. En esta figura se puede observar que, conforme a lo que se ha discutiendo, oro y plata presentan picos de C_{sca} que se corresponden con resonancias plasmónicas, siendo el pico de la plata mucho más intenso que el del oro. Los otros metales no presentan picos, pero tienen una mayor dispersión hacia el ultravioleta.

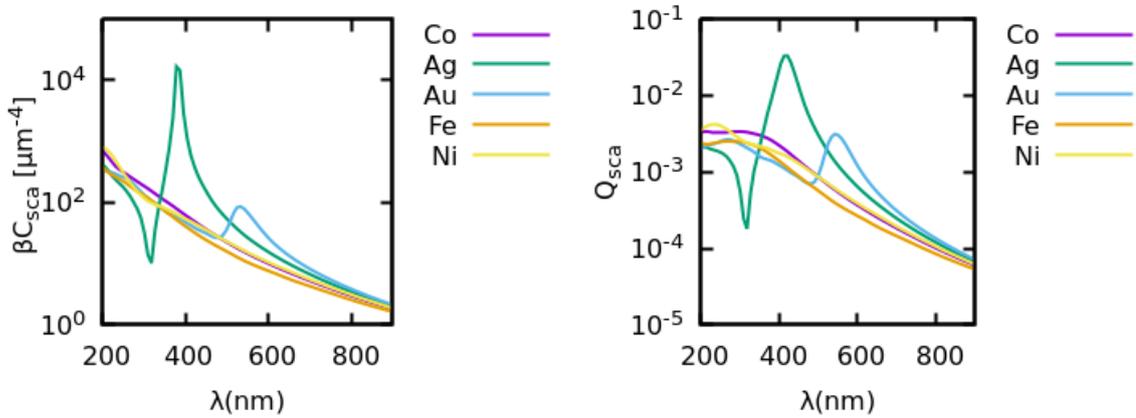


Figura 5.3: Dispersión de las esferas de oro, plata, cobalto, hierro y níquel, en un medio ambiente químico que simula ser agua ($\varepsilon_m = 1,77$). **Izquierda:** βC_{sca} para el límite cuasielectrostático. **Derecha:** en la teoría de Mie.

El uso del límite cuasielectrostático ha ayudado a inferir y predecir las propiedades ópticas de pequeñas esferas de oro, plata, hierro, cobalto y níquel. Sin embargo, para una descripción rigurosa del comportamiento óptico de estas esferas pequeñas, que incluya a los efectos de retardo y a los órdenes multipolares superiores hay que considerar esferas cuyas dimensiones sean comparables a la longitud de onda incidente. Se estudiarán esferas aisladas de los distintos metales usando la teoría de Mie (sección 3.1.4). Dichas esferas están inmersas en agua y tienen un radio de 30nm. Se escogió este tamaño porque se espera que tengan efectos de retardo apreciables y, además, porque está en el intervalo donde son relativamente sencillas de sintetizar y estabilizar mediante química coloidal⁽⁴⁾ en suspensión acuosa.

Éstos espectros se muestran en el panel derecho de la figura 5.3 y son cualitativamente muy similares a lo mostrado en el panel izquierdo. Sin embargo, muestran picos más ensanchados y de menores intensidades para todos los metales. Esto es así ya que las pérdidas por dispersión están subestimadas en el límite cuasielectrostático (sección 3.1.6).

Como detallamos en el capítulo anterior para esferas sin pérdidas de energía, la longitud de onda del máximo de dispersión de un modo debe coincidir con el máximo de campo cercano⁽⁵⁾; si bien estos sistemas tienen pérdidas de energía, se espera que se mantenga esta correspondencia al menos como una buena aproximación, como se discute en la sección 3.2.4.

En el apéndice 1 se encuentran la totalidad de los cálculos que se mencionan en esta sección, aquí sólo se mostrarán algunos resultados representativos, que contribuyen a las discusiones que se abordan. Allí se encuentran para cada esfera de los distintos metales un análisis espectral en donde se descompone la dispersión total en la contribución de los primeros dos órdenes de la solución exacta y los cálculos de campo cercano en los máximos de dispersión hallados para todos los metales. En el

caso de las esferas de oro y plata, se pueden hallar incrementos de campo de hasta 3 o 4 veces el de los demás materiales, como ilustra la figura 5.4 que compara los incrementos de campo cercano del oro y hierro en sus respectivos máximos de dispersión ($\lambda = 542nm$ y $\lambda = 275nm$). También se puede apreciar que en dicho apéndice sólo hay un aporte significativo del segundo orden (cuadrupolar) de la solución de Mie para el monómero de plata, en una región acotada del espectro, por lo que el modo dominante en general para todos los metales es el dipolar.

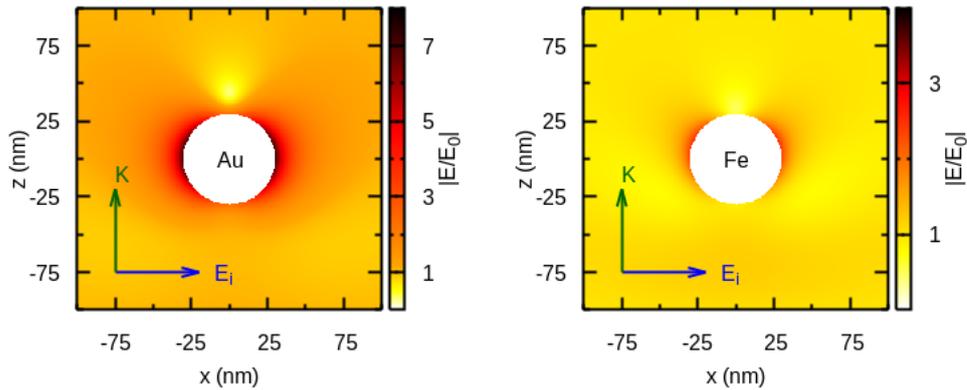


Figura 5.4: Incremento de campo cercano $|\vec{E}/\vec{E}_0|$ de las esferas de 30nm de radio en agua. **panel izquierdo:** esfera de oro a $\lambda = 542nm$. **panel derecho:** esfera de hierro a $\lambda = 275nm$

5.3. Dímeros de nanoesferas

En esta sección se explorarán los incrementos de campo cercano en las cercanías de la superficies de los materiales ferromagnéticos en dímeros de esferas. Ya se ha establecido bien en estos sistemas que la interacción cercana entre dos esferas pueden presentar resonancias en regiones del espectro electromagnético distintas de la de sus monómeros y conducen a grandes incrementos del campo cercano que pueden ser usados para SERS⁽⁶⁻¹⁵⁾. Si las esferas están separadas por una distancia muy pequeña, estas resonancias producen grandes incrementos de campo en la región inter-esfera o 'hot-spot'⁽¹⁶⁻²⁰⁾.

En una primera parte de esta sección se presentará los resultados de campo cercano y lejano para homo-dímeros de esferas de 30nm de radio, con una separación de 1nm entre sus superficies, separación que es pequeña en relación al tamaño del sistema, pero no lo suficientemente pequeña para considerar efectos locales en la constante dieléctrica⁽²¹⁾. Luego se estudiará el alcance de estas interacciones, en función de la separación, en hetero-dímeros compuestos por oro o plata y un metal ferromagnético.

5.3.1. Homodímeros:

En esta sección se estudiarán homodímeros de esferas de los metales ferromagnéticos y plasmónicos, es decir: dímeros formados por dos esferas del mismo metal. Nuevamente se usarán esferas de 30nm de radio, con una separación de 1nm entre sus superficies. En el apéndice B se presentan espectros sección eficaz de dispersión (polarización sobre las x positivas), mostrando las contribuciones de primer y segundo orden a la solución generalizada de Mie de cada esfera calculada como en⁽²²⁾, que permite distinguir la contribución de cada esfera. Vale aclarar que la contribución de cada esfera puede ser negativa o positiva, pero la contribución de cada orden es la suma sobre todas las esferas y se puede expresar como un módulo cuadrado, por lo que debe ser positiva. En cada pico positivo (de cada orden y cada esfera) se realizaron cálculos de incrementos de campo cercano, que también se presentan en el apéndice B.

Del análisis de la serie estudiada de homodímeros se puede concluir que los picos de extinción de los monómeros se desdoblán en dos, uno con un pequeño corrimiento respecto del monómero y otro a longitudes de onda significativamente mayores. Este segundo pico en los casos de los dímeros de metales plasmónicos es de gran intensidad y conduce a grandes incrementos, mientras que en los ferromagnéticos es pequeño y conduce a incrementos mayores que los del monómero, pero no de gran magnitud. A modo de ejemplo, se muestran en la figuras 5.5 y 5.6 los resultados para homodímero con mayor actividad plasmónica, el de plata y en las figuras 5.7 y 5.8 para el homodímero de níquel.

En el espectro del homo-dímero de plata (figura 5.5) se puede observar claramente el desdoblamiento de los picos dipolar (en líneas rojas) y cuadrupolar (en líneas verdes). Para ambos órdenes, los picos desdoblados a longitudes de onda larga son anchos y se solapan entre sí, por lo que se realizó un cálculo de incremento de campo a $\lambda = 577nm$ (figura 5.6 abajo), en la región donde se dan ambos máximos. Los de longitud de onda corta (que están cercanos a los de monómero) son agudos y no coinciden. Por lo tanto, también se realizaron cálculos de incremento de campo en la longitud de onda del pico cuadrupolar $\lambda = 370nm$ (figura 5.6 arriba) y dipolar $\lambda = 405nm$ (figura 5.6 al medio)

En el espectro del homodímero de níquel (figura 5.7) el desdoblamiento no es tan evidente como en el de plata: en vez de observarse picos bien definidos, más bien se presenta un continuo, con una "deformación" ausente en el monómero. Para el primer orden, a longitudes de onda corta hay una disminución de intensidad respecto al monómero y un aumento a longitudes de onda más largas. En el segundo orden sigue la misma tendencia y forma una leve banda solapada con la de primer orden a longitudes de onda larga. Se realizó un cálculo de incremento de campo sobre el máximo de la primera banda $\lambda = 224nm$, en la "deformación" de longitudes largas $\lambda = 413nm$.

Es notable cómo cerca de los máximos de segundo orden, la forma de los campos cambia radicalmente y el "hot-spot" se desplaza sobre el eje z (figura 5.6 panel superior derecho). En ambos casos, el pico o deformación a longitudes de onda más largas tiene un incremento de campo considerable-

mente mayor que el otro (paneles inferiores de las figuras 5.6 y 5.8). Si bien se encuentran mayores incrementos en los materiales ferromagnéticos respecto de sus monómeros, estos son pequeños pero comparables con los monómeros de oro y plata.

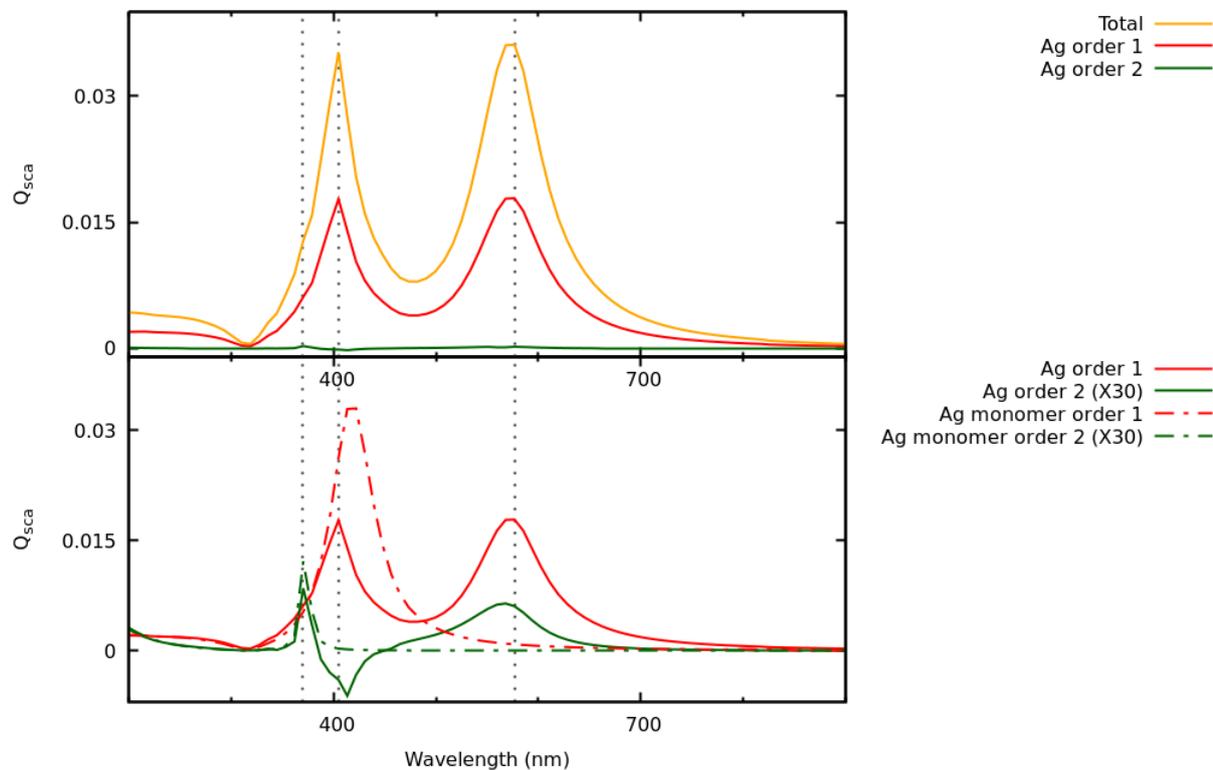


Figura 5.5: Espectros de eficiencia de dispersión (polarización sobre el eje x) del dímero Ag-Ag

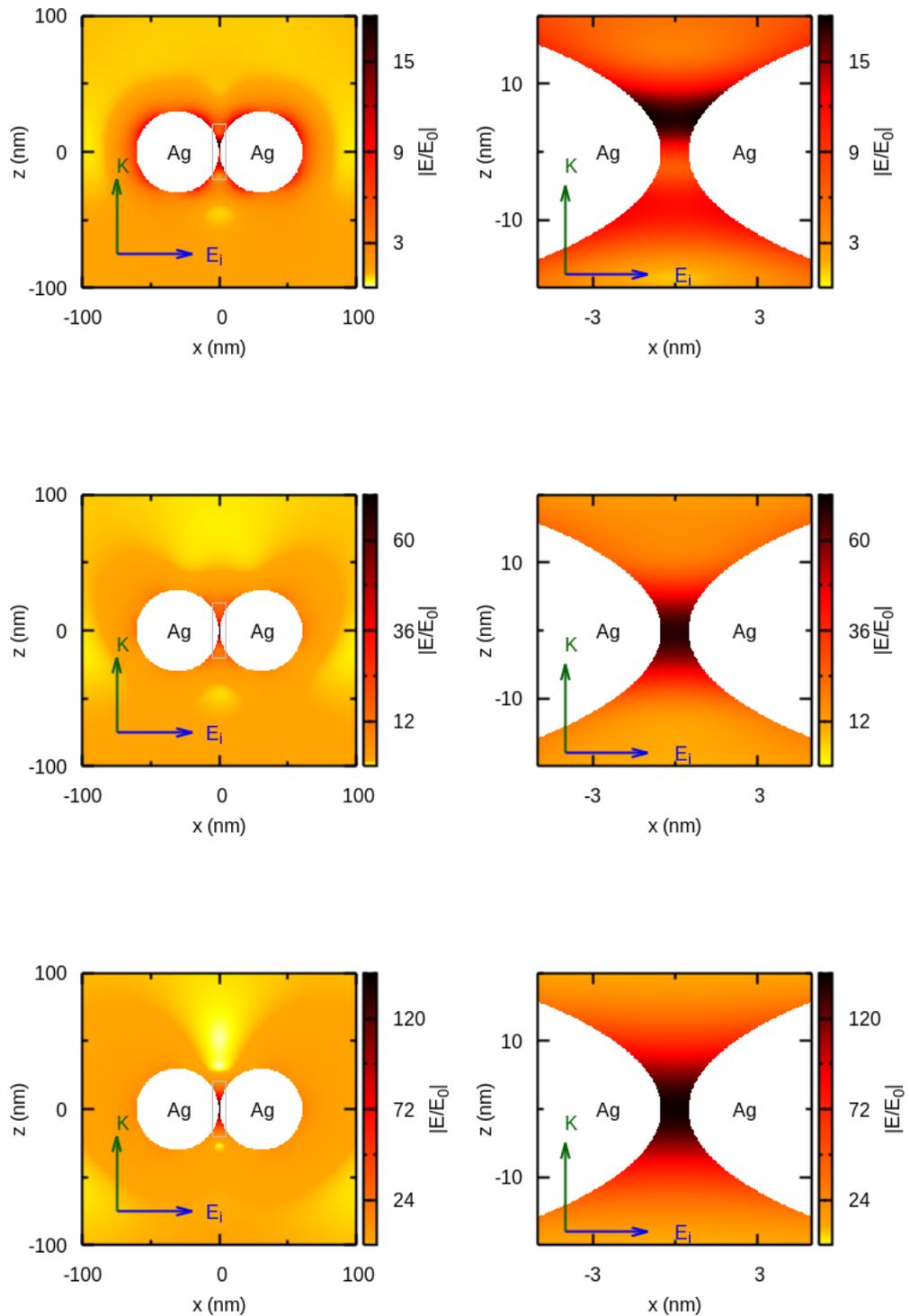


Figura 5.6: Incrementos de campo cercano para el dímero Ag-Ag a distinta λ . Los paneles de la derecha muestran a una ampliación del correspondiente panel de la izquierda, en el área recuadrada. **arriba:** $\lambda = 370\text{nm}$. **medio:** $\lambda = 405\text{nm}$. **abajo:** $\lambda = 577\text{nm}$.

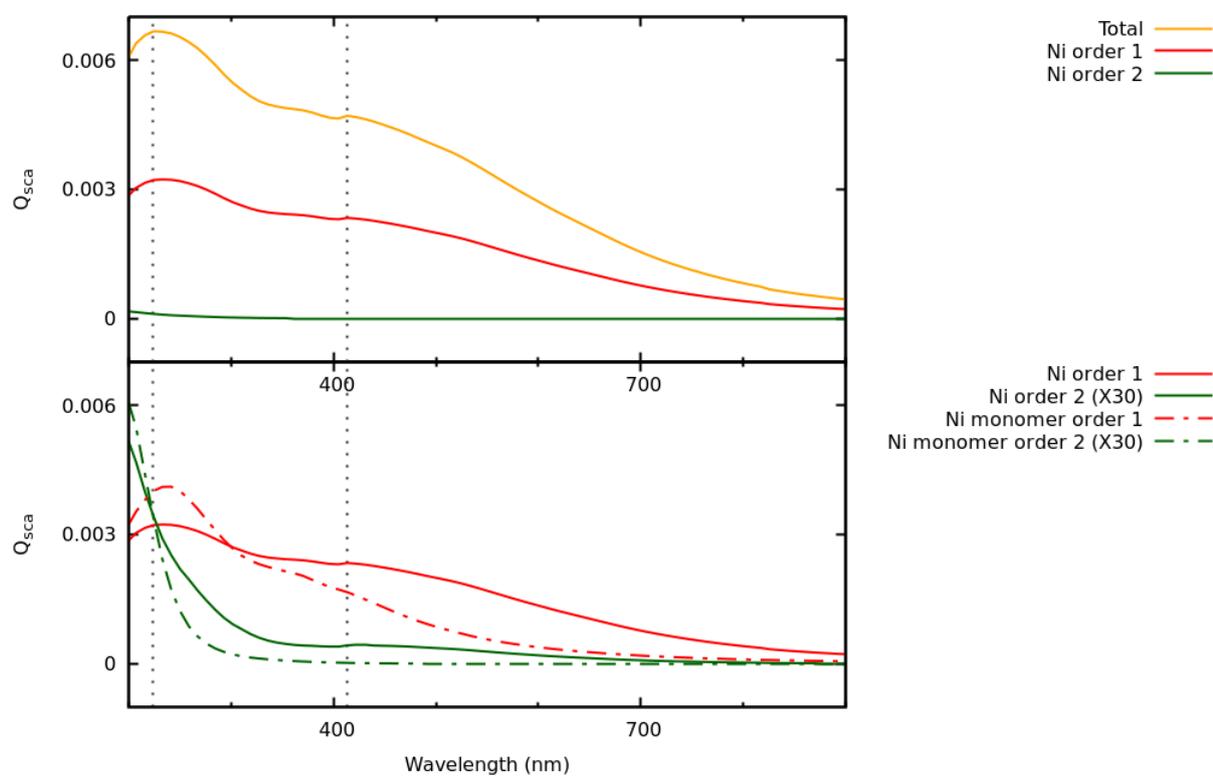


Figura 5.7: Espectros de sección eficaz de dispersión (polarización sobre el eje x) del dímero Ni-Ni

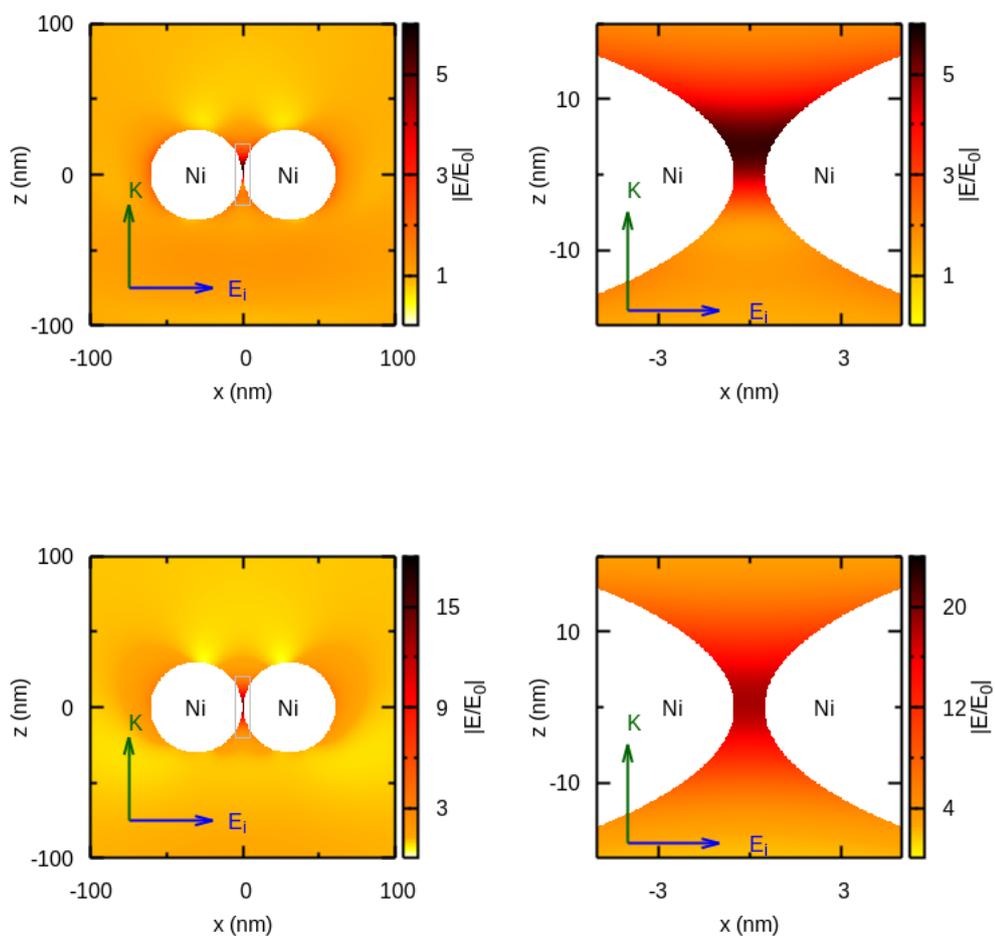


Figura 5.8: Incrementos de campo cercano para el dímero Ni-Ni a $\lambda = 224\text{ nm}$ (arriba) y $\lambda = 413\text{ nm}$ (abajo). Los paneles de la derecha muestran una ampliación del correspondiente panel de la izquierda en el área recuadrada.

5.3.2. Heterodímeros

Ahora se estudiarán los dímeros compuestos por esferas, de 30nm de radio, pero de distintos materiales. Estos estudios están limitados a los heterodímeros compuestos por una esfera de oro o plata y una de un metal ferromagnético, ya que los de plata oro ya fueron estudiados en ^(23,24) y los de metales ferromagnéticos no se espera que conduzcan a grandes incrementos.

Debido a que las esferas de ferromagnéticas tienen un espectro que es un cuasi-continuo en la región donde los metales nobles presentan resonancias agudas se espera que la interacción entre ellas produzca una resonancia tipo Fano. Este tipo de resonancias tienen una forma espectral asimétrica característica, que puede ser entendida en base a un modelo clásico que consta en acoplar dos osciladores armónicos ⁽²⁵⁾ uno con una constante de amortiguamiento positiva y el otro con una igual a cero (aún así, al estar acoplado con el primer oscilador, tiene pérdidas de energía). El primer oscilador podría representar a la NP ferromagnética, mientras que el segundo a la NP plasmónica. En la figura 5.9 se muestra un ejemplo de este tipo de sistema en el que se puede observar como cada oscilador dispersa luz no sólo cerca de su frecuencia natural si no cerca de la frecuencia del otro oscilador. A frecuencias menores que la resonancia del primero, ambos osciladores se encuentran en fase con el campo incidente, luego de la primera resonancia ambos alcanzan un estado estacionario similar a lo que se describen en la sección 2.2.1. Pero cuando el sistema está a la frecuencia natural del oscilador 2, la oscilación del primer oscilador se aplaca, es decir sucede una anti-resonancia. La fase del primer oscilador cae abruptamente a cero, mientras que la del segundo oscilador vuelve a incrementarse en un ángulo llano. A frecuencias ligeramente mayores, el primer oscilador nuevamente resuena hasta alcanzar un estado estacionario, produciendo un pico agudo de dispersión. Esta dependencia compleja con la frecuencia hace que la dispersión de luz del primer oscilador presente una señal espectral asimétrica que es distintiva de las resonancias de Fano y que ocurre en muchos sistemas físicos siempre que se acople un oscilador con grandes pérdidas (espectro cuasi-continuo) con uno de bajas pérdidas (que tiene un máximo espectral agudo).

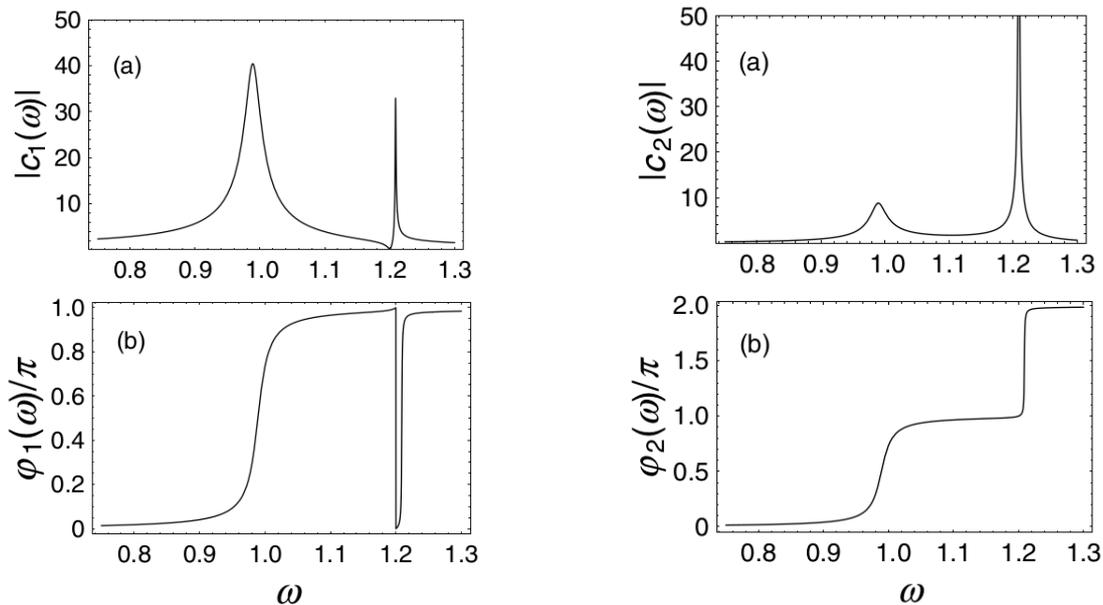


Figura 5.9: Figura tomada de la referencia ⁽²⁵⁾- Espectros de dispersión $|C_i(\omega)|$ (arriba) y diferencia de fase $\varphi_i(\omega)$ (abajo) de dos osciladores armónicos acoplados. El oscilador 1 tiene frecuencia natural $\omega_1 = 1,0$ y constante de amortiguamiento $\gamma_1 = 0,025$, el oscilador 2 tiene $\omega_2 = 1,2$ y $\gamma_2 = 0,0$ y están acoplados con una constante de frecuencia $\nu_{12} = 0,1$.

Para los heterodímeros se procedió de una manera similar que para los homodímeros, pero se variaron las distancias inter-superficie para realizar una descripción más profunda de las interac-

ciones plasmónicas. Primeramente se tomaron los espectros de eficiencia de dispersión en función de la separación entre las superficies. Las separaciones muestreadas fueron desde 1 nm, hasta 3000nm. A esta última distancia se observa que la contribución a la eficiencia de dispersión de cada esfera coincide con el espectro de su monómero, es decir que no hay interacción. De todas estas separaciones, se seleccionaron las que presenten picos o bandas nuevas respecto de los monómeros para realizar los cálculos de campo cercano. Para todos los sistemas la separación preferencial, en la que aparecen estas nuevas resonancias con un mayor incremento de campo cercano, es de 1 nm. Sin embargo, para los dímeros de plata se halla una resonancia distinta, a una distancia de 125nm y una longitud de onda de 370nm . En el apéndice 3 se presentan los resultados de todos estos cálculos.

Para cada par de metales se calculó en primer lugar los tres espectros de dispersión (el de la dispersión total y uno por la contribución de cada una de las dos esferas) en función de la separación. Luego, para cada separación seleccionada, se descompuso el espectro en las contribuciones de los primeros dos órdenes de cada esfera a la dispersión total, de esta manera las resonancias de Fano pueden ser identificadas comparando la contribución de cada metal a la dispersión del dímoro con la del monómero correspondiente. En las resonancias halladas se calcularon los incrementos de campo cercano. Al analizar estos resultados podrá notar que los dímeros de plata con cualquier material ferromagnético son muy similares entre sí y lo mismo sucede con los de oro. Esto permite ahorrar reiteraciones en las discusiones que siguen, ya que sólo se discutirá aquí los resultados para un metal ferromagnético, a sabiendas de que con los restantes sucede algo similar y se presentarán los cálculos para cada heterodímoro en el apéndice C.

Al descomponer el espectro de la eficiencia de dispersión total en la suma de cada esfera metálica y compararlas con las del monómero, se pueden encontrar las condiciones (longitud de onda de excitación y separación óptima) en donde se producen las resonancias del dímoro. La interacción plasmónica se evidencia espectralmente hasta separaciones de 3000 nm, donde el espectro total prácticamente coincide con la suma de los espectros de los monómeros y, a su vez, el de cada monómero con el espectro de la contribución de la esfera correspondiente del dímoro. A separaciones pequeñas, esta dependencia espectral es más acentuada, es decir: se encuentran mayores corrimientos y cambios en la sección eficaz de dispersión para variaciones pequeñas de la distancia inter-esfera.

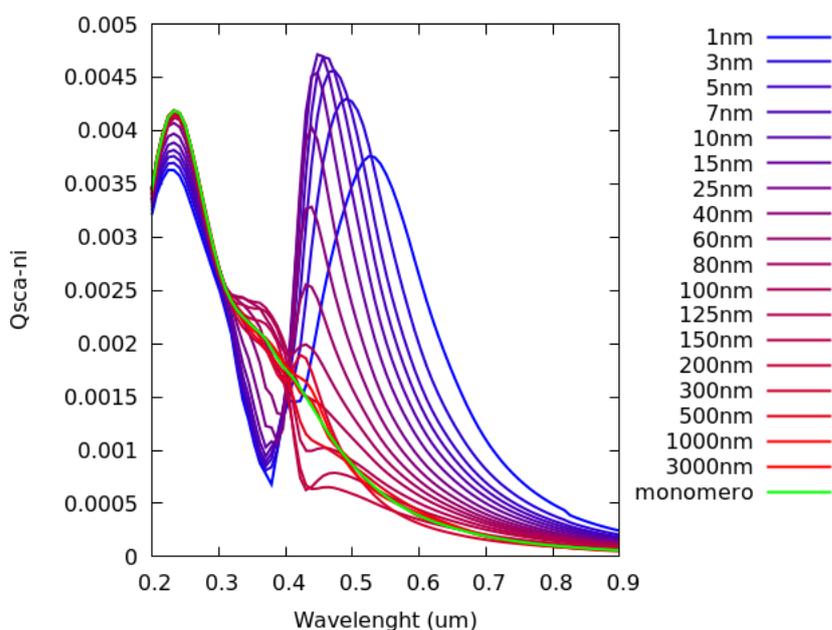


Figura 5.10: Espectros de la contribución de la esfera de níquel a la eficiencia de dispersión del dímero plata-níquel, en función de la separación

A modo de ejemplo, la fig 5.10 muestra los espectros de la contribución de la esfera de níquel a la eficiencia de dispersión del dímero plata-níquel, para distintas separaciones (el código de colores

va de azul para separaciones pequeñas a rojo para separaciones grandes). Lo primero que hay que destacar es que estos espectros tienen la forma asimétrica de las resonancias de Fano. Además se puede observar que, a separaciones pequeñas, hay un pico entre $\lambda \sim 450nm$ y $\lambda \sim 550nm$ que está ausente en el espectro del monómero de níquel (espectro en verde), a separaciones alrededor de $125nm$ hay otro nuevo pico con el máximo en $\lambda = 370nm$ y a separaciones grandes esta contribución se hace coincidente a la del monómero, indicando que ya no hay interacción.

Los mayores valores de campo fueron hallados a la mínima separación estudiada: $1nm$. Este resultado era esperado ya que la zona donde se produce el hot-spot es la más pequeña que se estudió y este confinamiento en regiones pequeñas de los campos conduce a grandes incrementos⁽¹⁷⁾. Como se ilustra en la figura 5.11, todos los heterodímeros estudiados presentan comportamientos ópticos cualitativamente muy similares, sobre todo los de Níquel y Cobalto, ya que sus constantes dieléctricas (o índices de refracción) son muy parecidas entre sí.

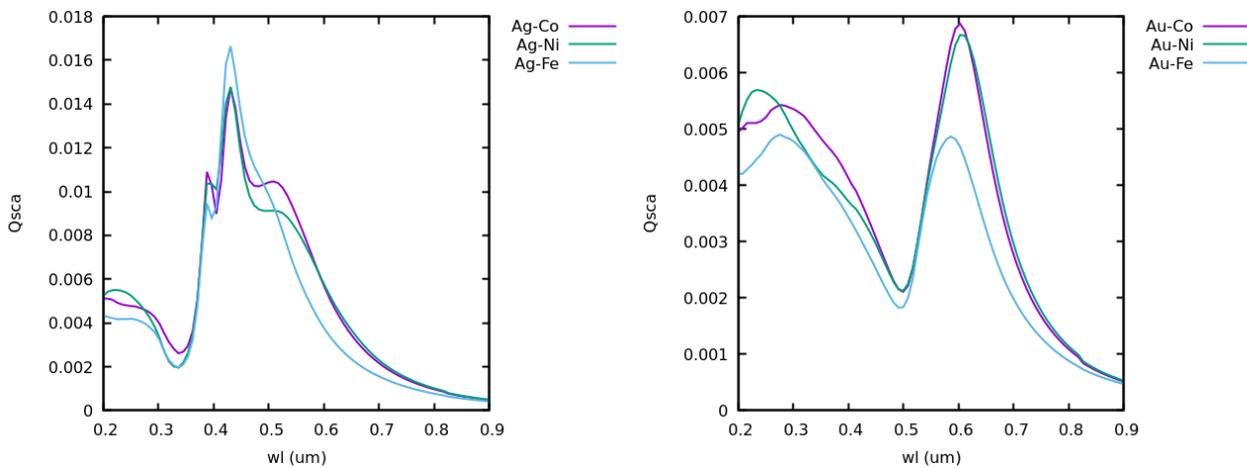


Figura 5.11: Espectro de eficiencia de dispersión total de los dímeros a $1nm$ de separación. **izquierda:** Para los dímeros Ag-Co, Ag-Ni y Ag-Fe y **derecha:** Para los dímeros Au-Co, Au-Ni y Au-Fe.

El espectro de los dímeros de oro son similares al del monómero de oro, diferenciándose sólo en un corrimiento y ensanchamiento del pico de resonancia, junto con un aumento de la dispersión en la región de las interbandas. Los dímeros de plata presentan un comportamiento óptico muy distinto, ya que se pueden distinguir tres picos de dispersión total a $\lambda = 388nm$, $\lambda = 431nm$ y $\lambda = 517nm$, como ilustra la figura 5.12 para el dímero Ag-Co. Estos tres picos se distinguen bien en la componente dipolar de la esfera de plata, mientras que en la del cobalto sólo se observan dos picos y una de ellos tiene su máximo cercano al pico de $\lambda = 517nm$. El cuadrupolo de la plata tiene un pico (que prácticamente no cambia respecto del monómero) cercano a la señal de $\lambda = 388nm$ y además una leve banda que abarca los dos picos restantes de la dispersión total. El cuadrupolo del cobalto tiene un pico que coincide con el cuadrupolo de la plata, se torna negativo en la región del pico de $\lambda = 431nm$ y luego tiene un máximo ancho cerca a la señal de $\lambda = 517nm$. De estas tres señales, la de mayor longitud de onda es la que se corresponde con los mayores incrementos.

Como se ha mencionado anteriormente a esta pequeña separación se encuentran los mayores campos. Sin embargo, al aumentar la distancia de separación entre las esferas, los picos se desplazan y cambian sus intensidades, pudiendo resultar en una intensidad mayor que el correspondiente a corta distancia. Para ilustrar este punto, considere los espectros de la figura 5.10 a $1nm$ y $10nm$ de separación; el primer espectro tiene un máximo (que no está en el monómero) a $\lambda = 525nm$, mientras que el de separación $10nm$ lo tiene en $\lambda = 422nm$ con una mayor eficiencia de extinción, sin embargo, como muestra la figura 5.13 los mayores incrementos de campo son hallados en el dímero de separación $1nm$.

Los metales ferromagnéticos estudiados generan mayores eficiencias de dispersión cuando interactúan con plata que cuando lo hacen con oro. Esto se puede explicar al considerar primeramente

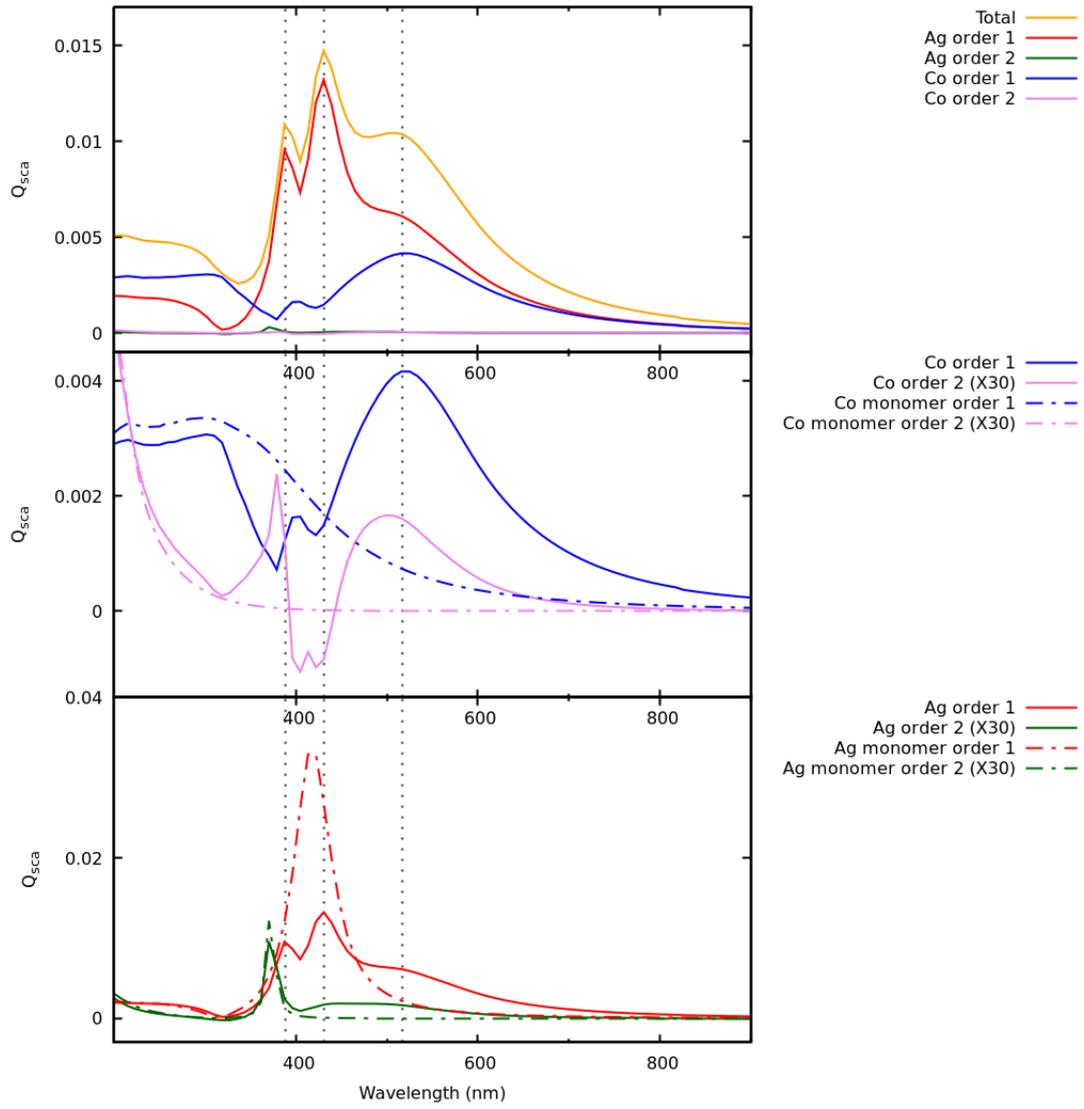


Figura 5.12: Espectros de eficiencia de dispersión para el dímero Ag-Co a 1nm de separación

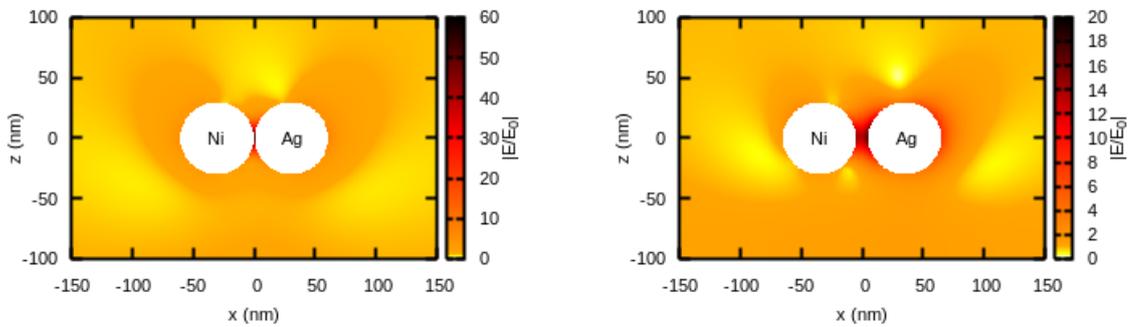


Figura 5.13: Incrementos de campo cercano del dímero Ag-Ni a 1nm de separación y $\lambda = 525 \text{ nm}$ (izq) y a 10nm de separación y $\lambda = 422 \text{ nm}$ (der)

que las esferas de plata producen de por sí mayor dispersión que las de oro, pero también porque los espectros de los monómeros solapan mejor, por lo que habrá, a priori, una mayor interacción de Fano⁽²⁶⁾. Sin embargo, como se mostró en el ítem anterior, de esto no necesariamente se sigue que los campos cercanos en el dímero de plata sean mayores que en los del oro. En la figura 5.11 se puede observar que para los picos del dímero de plata son más intensos que los de oro; sin embargo, la figura 5.14 muestra que con el oro se logra un incremento levemente mayor.

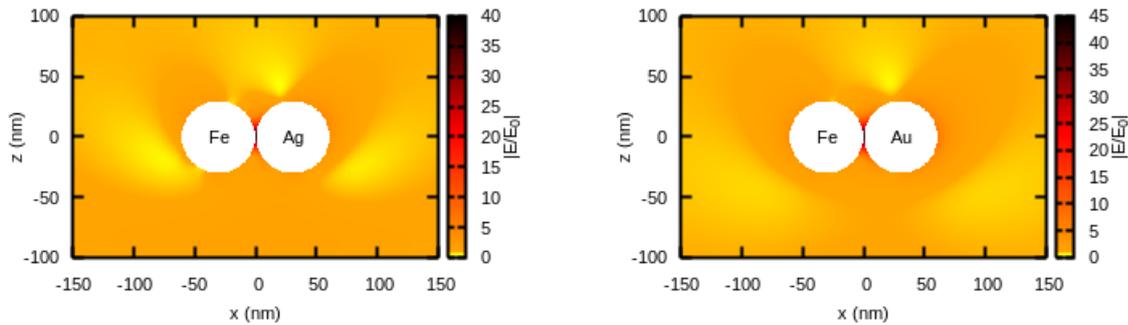


Figura 5.14: Incrementos de dímeros de esferas separadas por 1 nm: **Izquierda:** Ag-Fe $\lambda = 490nm$ y **Derecha:** Ag-Fe $\lambda = 577nm$

La interacción en los heterodímeros de plata es de hecho, tan fuerte que se pueden incluso distinguir: una resonancia con gran contribución dipolar del metal ferromagnético y con una fuerte contribución cuadrupolar de la esfera de plata a una separación grande, mayor a dos veces el diámetro de las partículas. Como por ejemplo, en la figura 5.15 se muestra el espectro del dímero Ag-Fe con una separación de 125nm, en esta se puede visualizar que la dispersión de la plata es bastante similar a su monómero, mientras que el cobalto presenta un incremento (respecto de su monómero) en la zona del pico cuadrupolar de la plata y una disminución en la zona del pico dipolar de la plata. En la zona donde se da este incremento $\lambda = 370nm$ se realizó el cálculo de campo cercano, que se muestra en el panel inferior de la figura 5.15.

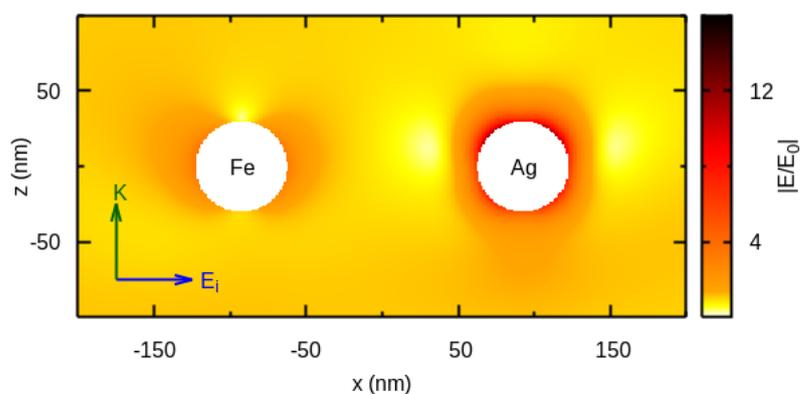
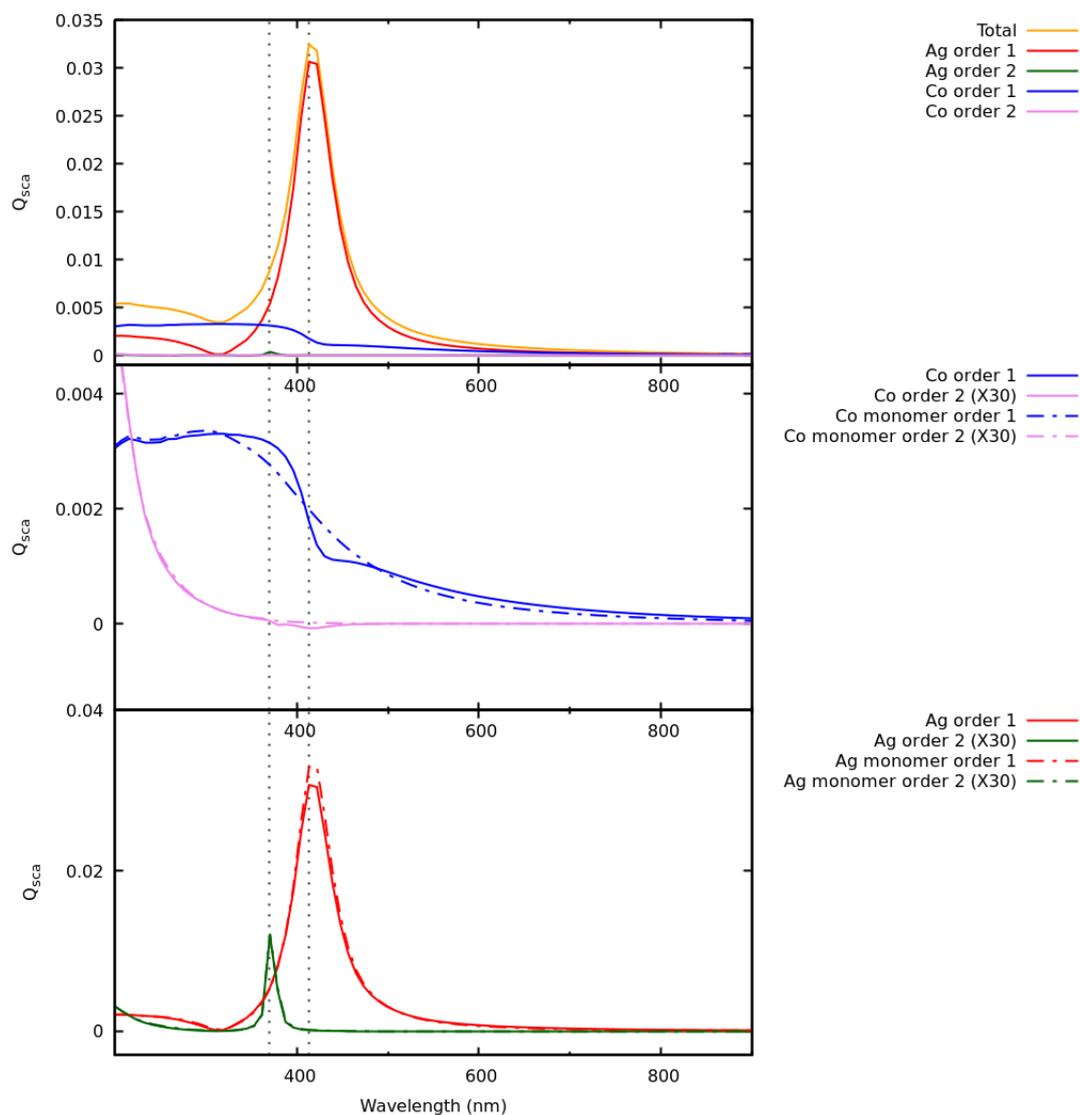


Figura 5.15: Dímero Ag-Fe a 125nm de separación. **Arriba:** Espectro, **Abajo:** Incremento de campo cercano ($\lambda = 370$ nm)

5.4. Nanoestructuras obtenidas por litografía

El trabajo de Sachan y Kalyanaraman⁽²⁷⁾ demuestra que, a diferencia de las resonancias que son producidas por la hibridación de dos modos (angostos) de plasmones en heterodímeros formados por dos nanopartículas de distintos metales nobles, los agudos modos de resonancia pueden ser excitados en los materiales con los modos plasmónicos de superficie inexistentes o altamente amortiguados cuando esta NP (no plasmónica) está en contacto con otra NP que tiene una resonancia de plasmón agudo. El sistema estudiado fueron partículas tipo Janus, que se obtienen por técnicas de litografía en fluidos⁽²⁸⁻³¹⁾ Los autores utilizaron EELS en un microscopio electrónico de transmisión de barrido para dar información precisa en la nanoescala sobre el comportamiento plasmónico local de las nanoestructuras bimetalicas. Conjuntamente con un equipo de imagen anular de campo oscuro de ángulo alto HAADF(del inglés high-angle annular dark-field)⁽³²⁾. A partir de los EELS experimentales (Figura 5.16a, c) en los lugares marcados indicados en la imagen HAADF de esta figura, puede verse que un pico a 2,7 eV aparece en el lado del Co en la NP bimetalica. Este pico está ausente en los espectros de EELS de una NP de Co. El espectro óptico de campo lejano de una matriz de estas NPs bimetalicos (Figura 5.16d) también presenta una resonancia a una energía similar a la de los espectros de EELS (2,57 eV) (teniendo en cuenta que este último valor es una energía media de conjunto de partículas con una distribución de diámetros, mientras que el valor anterior es de nanopartículas individuales de un diámetro fijo). La cuantificación de las intensidades de dispersión de los diversos picos de plasmones observadas en el intervalo de 2 a 4 eV para la nanoestructura ferroplasmónica que consiste en un compuesto FeCo-Ag muestra dos características importantes: primero, la intensidad de dispersión del modo ferroplasmón a 2,6 eV es más importante en la interfaz de las partículas con el vacío en lugar de en el interior de la nanoestructura; y segundo, la intensidad global de dispersión para el modo de ferroplasmón en la región de Co-Fe es casi equivalente a la observada en la región de Ag. Una cuestión importante que puede ser aclarada mediante el uso de EELS es distinguir entre los plasmones de volumen y los modos de plasmones de superficie mediante la cuantificación de la intensidad de los picos de EELS como una función de la distancia dentro y fuera de la NP, debido al alto grado de localización de la excitación de plasmones que se puede lograr con esta técnica.

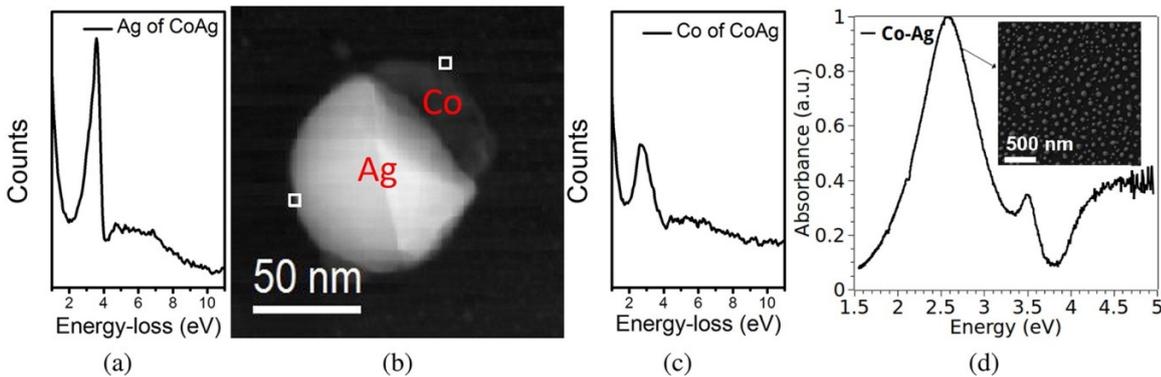


Figura 5.16: (a) espectros de EELS experimentales en la superficie de la región de Ag de la Co-Ag NP en la ubicaciones marcadas como se muestra en (b). (b) Imagen HAADF de una NP Co-Ag aislada en sustrato de carbono. Las regiones marcadas corresponden a las ubicaciones de los espectros de EELS que se muestran en (a) o (c). (c) espectros EELS experimentales de las ubicaciones marcadas sobre la superficie de la región de la Co Co-Ag NP, como se muestra en (b). (d) los espectros ópticos de campo lejano de un conjunto de Co-Ag NP en sustrato de carbono.

La excitación de plasmones localizados de superficie produce un decaimiento de la señal EELS que se extiende más allá de la superficie de la nanoestructura, mientras que los modos de plasmones voluminosos se limitan al interior de la nanoestructura y experimentan decaimiento abrupto fuera de la NE. Esta característica permite a Sachan et al. concluir que los modos excitados tanto desde

el lado de plata en 2,6, 3,5, y 5 eV así como el modo de la banda de Co-Fe son plasmones localizados de superficie (Figura 5.17a, b). De esta manera, es posible construir un diagrama de energía de plasmones de superficie para el Ag aislado, para el Ag-CoFe aislado y para las NPs aisladas de CoFe, como se representa en la figura 5.17. Este diagrama muestra que los plasmones excitados en las regiones de CoFe o Ag aisladas son muy diferentes de las de las regiones de la nanoestructura Ag-CoFe combinado. El plasmón de superficie localizado correspondiente a la NP de Ag aislado se encuentra a 3,5 eV y no cambia en la región de Ag del híbrido nanoestructura Ag-FeCo. El resultado notable es que esta resonancia no aparece en la NP de CoFe aislado, pero una fuerte resonancia de plasmones de superficie localizada a 2,7 eV se encuentra en la región de la CoFe en el compuesto ferromagnético-plasmónico Ag-COFE.

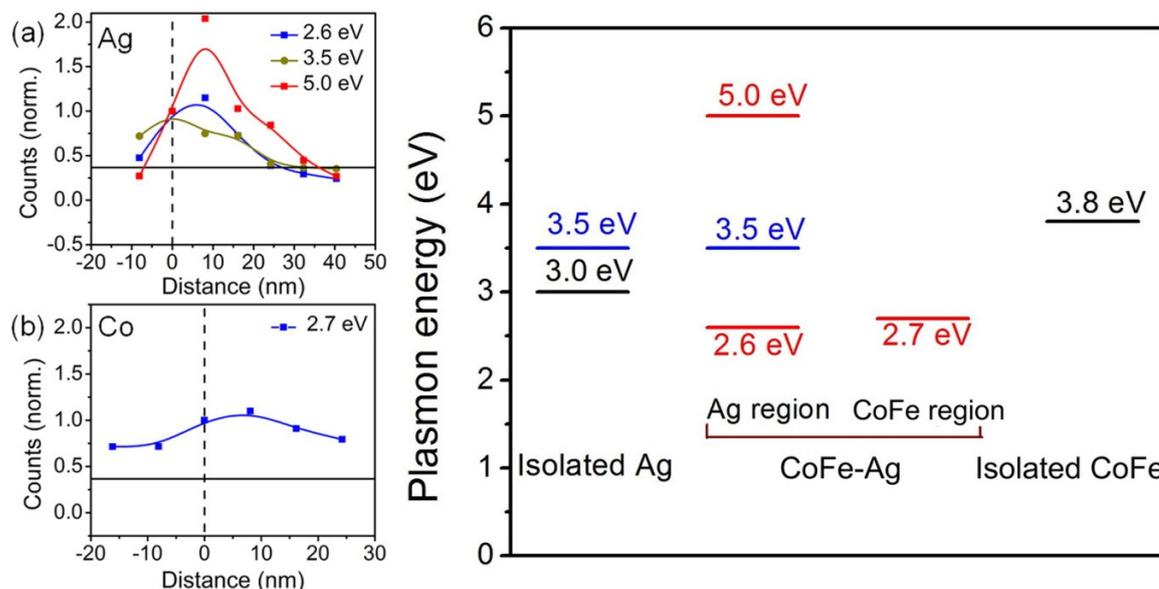


Figura 5.17: imagen extraída de la referencia⁽²⁷⁾. (a y b) Dependencia espacial de las intensidades normalizadas (la intensidad en la superficie) de varios picos de pérdida de energía dentro y fuera de una NP CoFe-Ag (la línea vertical discontinua es la interfaz de partícula / vacío y las líneas continuas horizontales donde la intensidad se ha reducido a 1/e). (a) plasmón de superficie y de volumen con decaimiento desde la superficie b la interfaz de Ag / vacío y (b) plasmón de superficie y de volumen con decaimiento desde la superficie de la interfaz de Co / vacío. (c) diagrama de energía de plasmones de superficie que muestra los niveles de energía medidos en NPs de CoFe bimetalica COFE-Ag, Ag aislado, y CoFe aisladas.

La explicación teórica cualitativa del origen físico de los fenómenos ferroplasmon emplea teorías analíticas para las interacciones de plasmones tales como el modelo de hibridación de plasmones⁽³³⁾, la aproximación de interferencia de Fano, y el modelo de interacción dipolo-dipolo (véase la referencia⁽²⁷⁾ para más detalles). En este sentido, el enfoque analítico se basa en la interacción de dos NPs esféricas y el uso de una geometría sin contacto, en el supuesto de que el contacto entre Ag y Co no influye en el proceso de interacción.

Los experimentos presentados abren el camino a una implementación de modelos más cuantitativos para describir la interacción teniendo en cuenta la forma realista, casi hemisférica de las NPs. Nuestra iniciativa fue modelar este sistema a partir de la imagen de una imagen HAADF de una sola nanopartícula bimetalica, que se muestra en la figura 5.18. El modelado de la geometría consistió en suponer que la geometría de la parte de plata es una esfera de 33nm de radio y la del cobalto es la diferencia entre una esfera del mismo radio con la primera, considerando una separación entre sus centros de 33nm, como se puede observar en la figura 5.18.

El modelado óptico de este sistema fué efectuado con la aproximación de dipolos discretos (DDA), usando un medio efectivo para no simular el sustrato infinito⁽³⁴⁾ y un diferencial de longitud de 0,1nm. También se aproximó la constante dieléctrica de la aleación como la del cobalto (ya que

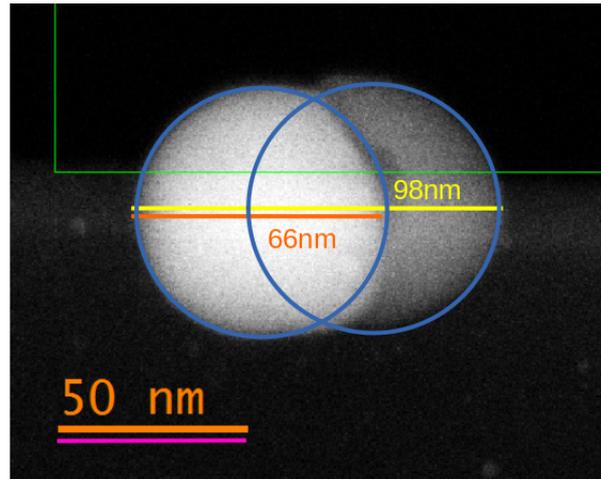


Figura 5.18: imagen HAAF del sistema y el modelado de la misma.

es muy similar a la del hierro).

En la figura 5.19 se muestra los resultados para el campo lejano, esta vez se grafica Q_{ext} , ya que contamos con el espectro experimental, mostrado en la figura 5.17 y que se vuelve a graficar en la figura 5.19, en función de la longitud de onda. Por el diseño experimental, el espectro obtenido por Sachan es el de extinción; sin embargo, por error lo publicó como absorción. En la misma figura se muestra la descomposición de espectro en las contribuciones de los dipolos de cada material, comparado con el monómero correspondiente, como se hizo en la sección anterior. Se encuentra una buena correlación entre la simulación y el experimento, a pesar de que el espectro experimental se corresponde a un ensamble de partículas en sustrato y no se están incluyendo efectos no locales en las constantes dieléctricas. En este caso, el pico nuevo se encuentra a menores longitudes de onda, donde predomina la contribución del cobalto. En líneas de puntos se marcan las longitudes de onda donde se realizaron cálculos de campo cercano, que se muestran en los paneles inferiores de la figura 5.19. Nuevamente el mayor incremento de campo se encuentra para la mayor longitud de onda, con un modo dominante claramente dipolar.

Otro sistema estudiado en colaboración con Sachan, fueron dímeros triangulares de plata-cobalto fabricados por litografía⁽³⁵⁻⁴⁰⁾. Esta vez se cuenta con la imagen de microscopía y el mapa de pérdidas de energía EELS a dos frecuencias, donde se excitan plasmones superficiales. La preparación de la muestra implica una combinación de litografía nanosférica y un proceso de flotación de sustrato de carbono. El sustrato de carbono es fuertemente absorbente, por lo que impide la toma de espectros ópticos, así como la utilización de la teoría del medio efectivo para simular el sustrato. Sin embargo, se decidió simular el dímero en vacío para encontrar la correlación entre los mapas EELS y los modos de oscilación encontrados en el campo cercano en las frecuencias de los máximos espectrales hallados.

De las coordenadas de los vértices halladas en la imagen HAADF, se reconstruyó la geometría como prismas triangulares. También se utilizó un diferencial de longitud de 0,1nm. Como la distancia entre dímeros es grande, solamente se simuló un dímero, no las cuatro NPs mostradas en la figura 5.20. La figura 5.21 muestra los espectros de dispersión del dímero y su descomposición en la contribución de cada metal comparada con la de los monómeros. En esta figura puede observarse que la interacción entre los prismas triangulares resulta en un incremento de la contribución del prisma de plata, respecto de su monómero y un corrimiento hacia el rojo. La contribución del cobalto, en cambio, es más pequeña que el espectro del monómero en casi todo el intervalo espectral. En este caso, la contribución de la plata es dominante en este intervalo. Las dos frecuencias seleccionadas para los cálculos del campo cercano se muestran en líneas puntuadas, como en los otros sistemas estudiados.

Los paneles inferiores de la figura 5.21 compara los incrementos de campo cercano obtenidos con

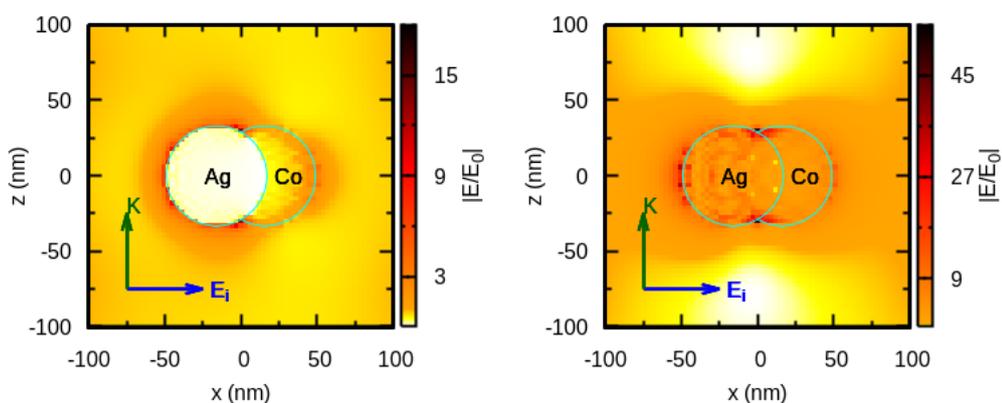
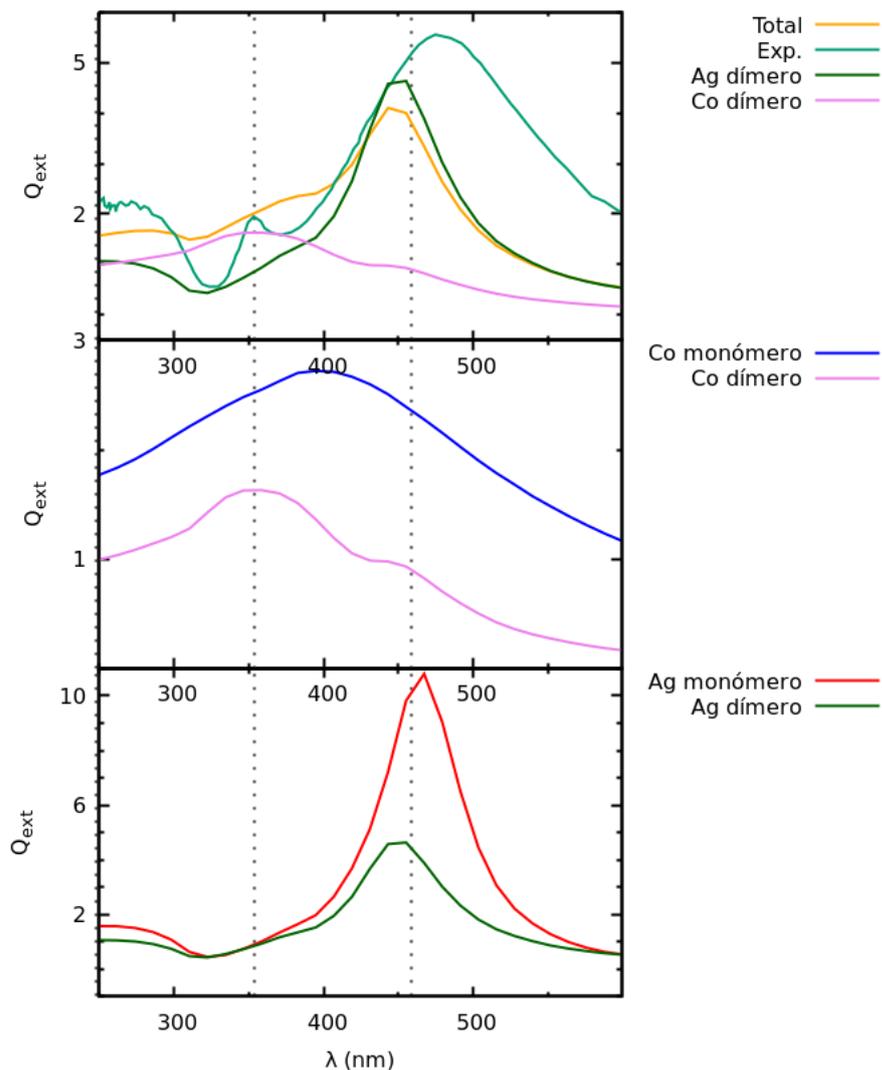


Figura 5.19: **Arriba:** Espectros de extinción y el modelado de la misma. **Abajo, izquierda:** Incremento de campo cercano a 3,5 eV ($\lambda = 354\text{nm}$) y **Abajo, derecha:** Incremento de campo cercano a 2,7 eV ($\lambda = 459\text{nm}$)

los mapas de pérdidas de energía EELS. Si bien las energías no son coincidentes debido a las diversas aproximaciones que se hicieron al modelar el sistema, se encuentra una buena correlación entre los

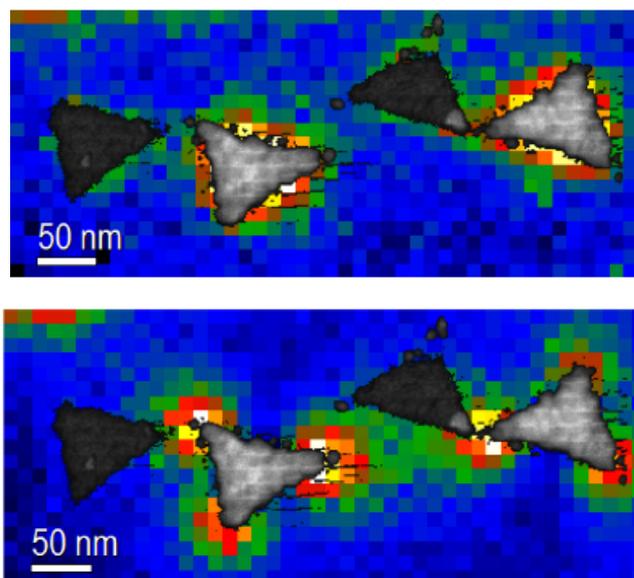


Figura 5.20: Mapas EELS superpuestos a la imagen HAAF del sistema. **Arriba:** a 1,56eV **Abajo:** a 3,0eV

modos de baja y alta energía mostrados en la figura 5.20. Acorde a lo discutido en la referencia⁽⁴¹⁾, el modo de menor energía tiene los mayores incrementos sobre las puntas de las secciones triangulares y conduce a incrementos de campo que lo hacen buen sustrato SERS, mientras que el modo de altas energías sitúa los máximos incrementos en los lados de los prismas y conduce a pequeños incrementos de campo.

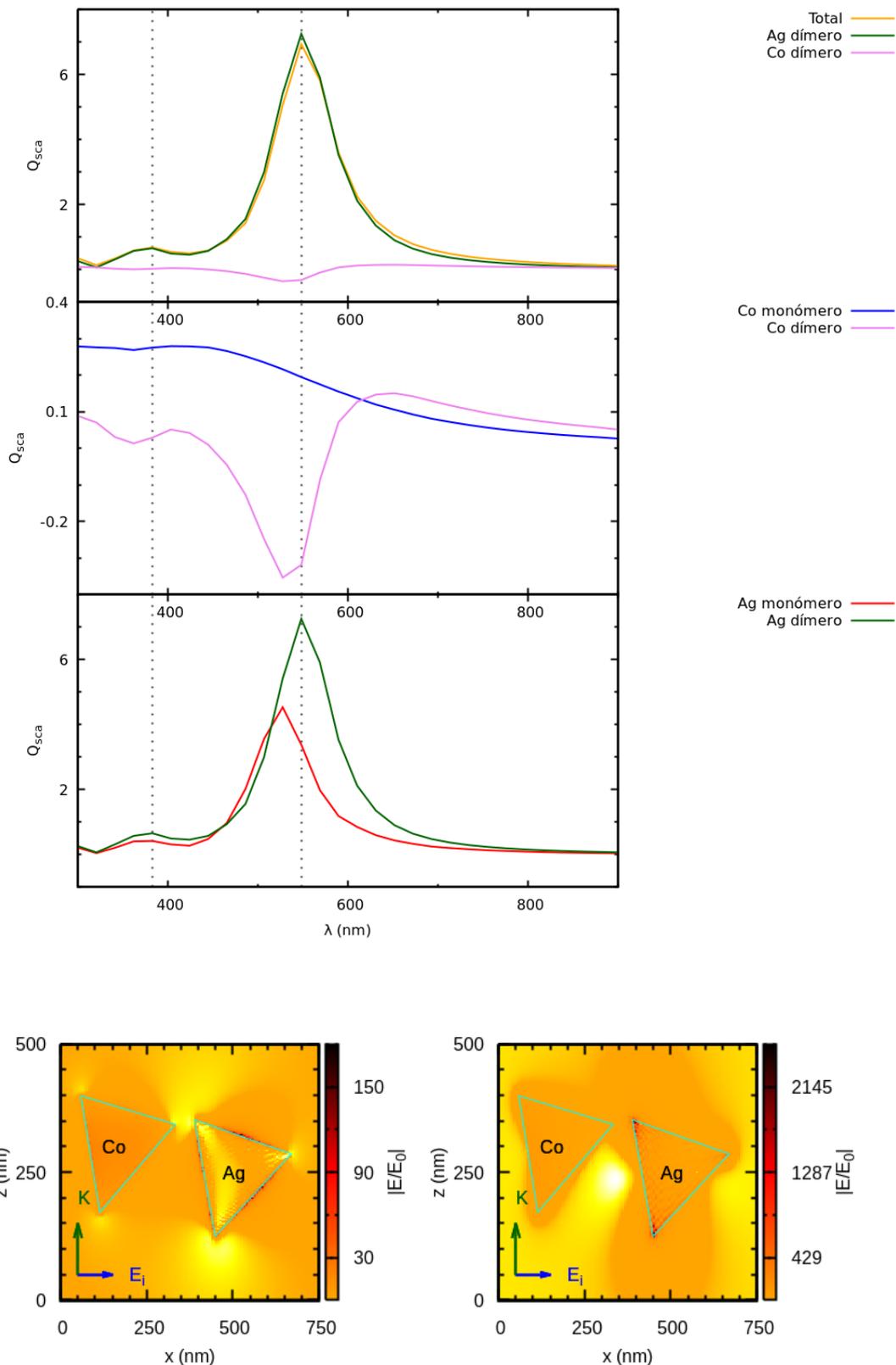


Figura 5.21: **Arriba:** Espectros de extinción y el modelado de la misma. **Abajo, izquierda:** Incremento de campo cercano a $\lambda = 383\text{nm}$ y **Abajo, derecha:** Incremento de campo cercano a $\lambda = 600\text{nm}$

5.5. Conclusiones

En este capítulo se discutió las interacciones metal-metal, donde uno de los metales es plasmónico y el otro es ferromagnético. Primeramente se dedujo, para esferas en el límite cuasiestático, que la actividad plasmónica de los metales ferromagnéticos será muy pobre, mientras que en metales nobles se esperan resonancias agudas y con incrementos apreciables de campo cercano. Luego se extendió estas conclusiones, considerando efectos de tamaño con la teoría de Mie.

Utilizando las mismas esferas como bloques estructurantes, se abordó el estudio de sus dímeros. Los homodímeros de metales nobles presentan cambios en sus señales espectrales, que pueden ser interpretadas en el contexto de una interferencia de Fano. Los homodímeros de metales ferromagnéticos presentan cambios espectrales muy leves, que conducen a incrementos mayores que los monómeros, pero aún no lo suficientemente grandes para aplicaciones tales como el sensado Raman. Sin embargo al analizar la interferencia de Fano entre un metal noble y uno ferromagnético se encuentran los ferroplasmones, es decir resonancias ausentes en los monómeros pero presentes en el dímero, que tienen buenos incrementos de campo cercano, incluso en las regiones cercanas al metal no plasmónico. Estas nuevas resonancias se hacen evidentes cuando se descompone el espectro de dímero en las contribuciones de cada esfera y en cada orden de la solución generalizada de Mie. En todos los heterodímeros de plata se hallaron mayores distorsiones espectrales y eficiencias de dispersión que en los de oro, sin embargo los incrementos de campo cercano son similares para ambos metales nobles. Para los heterodímeros se realizó un estudio espectral de estas interacciones en función de la distancia inter-esferas, encontrándose que los mayores campos se generan a las distancias más pequeñas, aunque la mayor eficiencia de dispersión se dé a una distancia un poco mayor. Para los heterodímeros de plata se encuentra una resonancia novedosa que consiste en el acoplamiento del modo cuadrupolar de la esfera de plata con el dipolar de la otra esfera, aún a distancias mayores a 100nm.

Luego se modeló con la aproximación de dipolos discretos dos sistemas experimentales que fueron obtenidas por litografía en el grupo del Dr. Kalyanaraman, que puso a nuestra disposición las imágenes de microscopía para realizar el modelado y los datos de pérdidas de energía EELS para correlacionar las propiedades ópticas de campo cercano y lejano. El primero de estos sistemas fueron partículas tipo Janus que consisten aproximadamente en una semiesfera de cobalto adosada a una esfera de plata del mismo radio. En este sistema el sustrato transparente posibilitó la medida del espectro de extinción del ensamble litográfico, el cual correlaciona bien con la simulación efectuada. La contribución espectral del cobalto acusa un acoplamiento en las longitudes de onda cercana al máximo de la plata, y en los cálculos de campo cercano se puede apreciar que efectivamente se genera en la superficie de metal ferromagnético incrementos de campo mucho mayores a los que podría tener en ausencia del metal noble. El segundo sistema que se modeló consiste en arreglos de partículas de corte triangular obtenidos por litografía de nanoesferas. Para la fabricación de este sistema se empleó un sustrato de carbono, que es altamente absorbente en la región uv-visible, lo que impidió la medida de su espectro. Sin embargo se modeló las partículas como prismas triangulares en el vacío y se calcularon los incrementos de campo cercano en los máximos de dispersión de la simulación. Al comparar estos cálculos con el mapa de pérdida de energía EELS, se encontró una buena correlación en los modos de oscilación de alta y baja energía. Estos dos sistemas apoyan el supuesto de Sachan, de que con EELS se excitan los plasmones superficiales de las nanoestructuras.

5.6. Bibliografía del capítulo

- [1] P. Johnson and R. Christy, "Optical constants of transition metals: Ti, v, cr, mn, fe, co, ni, and pd," *Physical Review B*, vol. 9, p. 5056, 1974.
- [2] P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical constants of the noble metals," *Phys. Rev. B*, vol. 6, p. 4370, 1972.
- [3] H. Fröhlich, *Theory of dielectrics: dielectric constant and dielectric loss*. Clarendon Press, 1958.
- [4] T. Hyeon, "Chemical synthesis of magnetic nanoparticles," *Chemical Communications*, p. 927, 2003.
- [5] N. Passarelli, R. A. Bustos-Marún, and E. A. Coronado, "Spaser and optical amplification conditions in gold-coated active nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, p. 24941, 2016.
- [6] L. Brus, "Noble metal nanocrystals: plasmon electron transfer photochemistry and single-molecule raman spectroscopy," *Accounts of chemical research*, vol. 41, p. 1742, 2008.
- [7] T. Dadosh, J. Sperling, G. Bryant, R. Breslow, T. Shegai, M. Dyshel, G. Haran, and I. Bar-Joseph, "Plasmonic control of the shape of the raman spectrum of a single molecule in a silver nanoparticle dimer," *ACS nano*, vol. 3, p. 1988, 2009.
- [8] J. P. Camden, J. A. Dieringer, Y. Wang, D. J. Masiello, L. D. Marks, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, "Probing the structure of single-molecule surface-enhanced raman scattering hot spots," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, p. 12616, 2008.
- [9] W. Li, P. H. Camargo, X. Lu, and Y. Xia, "Dimers of silver nanospheres: facile synthesis and their use as hot spots for surface-enhanced raman scattering," *Nano letters*, vol. 9, p. 485, 2008.
- [10] F. Svedberg, Z. Li, H. Xu, and M. Käll, "Creating hot nanoparticle pairs for surface-enhanced raman spectroscopy through optical manipulation," *Nano letters*, vol. 6, p. 2639, 2006.
- [11] H. Wang, C. S. Levin, and N. J. Halas, "Nanosphere arrays with controlled sub-10-nm gaps as surface-enhanced raman spectroscopy substrates," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, p. 14992, 2005.
- [12] M. Rycenga, P. H. Camargo, W. Li, C. H. Moran, and Y. Xia, "Understanding the sers effects of single silver nanoparticles and their dimers, one at a time," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 1, p. 696, 2010.
- [13] K. L. Wustholz, A.-I. Henry, J. M. McMahon, R. G. Freeman, N. Valley, M. E. Piotti, M. J. Natan, G. C. Schatz, and R. P. V. Duyne, "Structure- activity relationships in gold nanoparticle dimers and trimers for surface-enhanced raman spectroscopy," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, p. 10903, 2010.
- [14] S. M. Stranahan, E. J. Titus, and K. A. Willets, "Sers orientational imaging of silver nanoparticle dimers," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 2, p. 2711, 2011.
- [15] J. C. Fraire, R. D. Motrich, and E. A. Coronado, "Design of a novel plasmonic nanoconjugated analytical tool for ultrasensitive antigen quantification," *Nanoscale*, vol. 8, p. 17169, 2016.
- [16] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. Krenn, B. Lamprecht, and F. Aussenegg, "Optical properties of two interacting gold nanoparticles," *Optics communications*, vol. 220, p. 137, 2003.

-
- [17] G. P. Kumar, "Plasmonic nano-architectures for surface enhanced raman scattering: a review," *Journal of Nanophotonics*, vol. 6, p. 064503, 2012.
- [18] T. Atay, J.-H. Song, and A. V. Nurmikko, "Strongly interacting plasmon nanoparticle pairs: from dipole- dipole interaction to conductively coupled regime," *Nano letters*, vol. 4, p. 1627, 2004.
- [19] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, and R. P. Van Duyne, "Biosensing with plasmonic nanosensors," *Nature materials*, vol. 7, p. 442, 2008.
- [20] J. B. Lassiter, J. Aizpurua, L. I. Hernandez, D. W. Brandl, I. Romero, S. Lal, J. H. Hafner, P. Nordlander, and N. J. Halas, "Close encounters between two nanoshells," *Nano letters*, vol. 8, p. 1212, 2008.
- [21] N. A. Mortensen, S. Raza, M. Wubs, T. Søndergaard, and S. I. Bozhevolnyi, "A generalized non-local optical response theory for plasmonic nanostructures," *Nature communications*, vol. 5, 2014.
- [22] Y.-l. Xu, "Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres: far field," *Appl. Optics*, vol. 36, p. 9496, 1997.
- [23] E. R. Encina and E. A. Coronado, "On the far field optical properties of ag- au nanosphere pairs," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, p. 16278, 2010.
- [24] E. R. Encina and E. A. Coronado, "Near field enhancement in ag au nanospheres heterodimers," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, p. 15908, 2011.
- [25] Y. S. Joe, A. M. Satanin, and C. S. Kim, "Classical analogy of fano resonances," *Physica Scripta*, vol. 74, p. 259, 2006.
- [26] B. Gallinet and O. J. Martin, "Influence of electromagnetic interactions on the line shape of plasmonic fano resonances," *ACS nano*, vol. 5, p. 8999, 2011.
- [27] R. Sachan, A. Malasi, J. Ge, S. Yadavali, H. Krishna, A. Gangopadhyay, H. Garcia, G. Duscher, and Kalyanaraman *ACS Nano*, vol. 8, p. 9790, 2014.
- [28] D. Dendukuri, D. C. Pregibon, J. Collins, T. A. Hatton, and P. S. Doyle, "Continuous-flow lithography for high-throughput microparticle synthesis," *Nature materials*, vol. 5, p. 365, 2006.
- [29] J. Li, W. Gao, R. Dong, A. Pei, S. Sattayasamitsathit, and J. Wang, "Nanomotor lithography," *Nature communications*, vol. 5, 2014.
- [30] T. Nisisako, T. Torii, T. Takahashi, and Y. Takizawa, "Synthesis of monodisperse bicolored janus particles with electrical anisotropy using a microfluidic co-flow system," *Advanced Materials*, vol. 18, p. 1152, 2006.
- [31] K. W. Bong, K. T. Bong, D. C. Pregibon, and P. S. Doyle, "Hydrodynamic focusing lithography," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, p. 87, 2010.
- [32] D. Jesson and S. Pennycook, "Incoherent imaging of crystals using thermally scattered electrons," in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 449, p. 273, The Royal Society, 1995.
- [33] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, and P. Nordlander *Science*, vol. 302, p. 419, 2003.
- [34] C. Bohren and D. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley, 1983.
- [35] C. L. Haynes and R. P. Van Duyne, "Nanosphere lithography: a versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics," 2001.

-
- [36] J. Zhao, X. Zhang, C. R. Yonzon, A. J. Haes, and R. P. Van Duyne, "Localized surface plasmon resonance biosensors," *Nanomedicine*, vol. 1, p. 219, 2006.
- [37] W. A. Murray, J. R. Suckling, and W. L. Barnes, "Overlayers on silver nanotriangles: field confinement and spectral position of localized surface plasmon resonances," *Nano letters*, vol. 6, p. 1772, 2006.
- [38] K. A. Willets and R. P. Van Duyne, "Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 58, p. 267, 2007.
- [39] J. C. Hulteen, D. A. Treichel, M. T. Smith, M. L. Duval, T. R. Jensen, and R. P. Van Duyne, "Nanosphere lithography: size-tunable silver nanoparticle and surface cluster arrays," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, p. 3854, 1999.
- [40] X. Zhang, C. R. Yonzon, and R. P. Van Duyne, "Nanosphere lithography fabricated plasmonic materials and their applications," *Journal of materials research*, vol. 21, p. 1083, 2006.
- [41] K. A. Stoerzinger, W. Hasan, J. Y. Lin, A. Robles, and T. W. Odom, "Screening nanopyramid assemblies to optimize surface enhanced raman scattering," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 1, p. 1046, 2010.

Parte III

Conclusiones generales

En esta breve tercera parte, se presentarán las conclusiones desde una perspectiva que abarca a todo el trabajo de tesis. No se reproducirán los resultados ya expuestos sobre los sistemas estudiados, pero sí se notarán las generalidades que los atraviesan, dándoles un marco contextual sobre las bases y la bibliografía presentadas.

Capítulo 6

Conclusiones generales

En la primera parte de esta tesis fue dedicada a contextualizar este trabajo en un marco bibliográfico amplio, donde primero se recorrió brevemente la historia de la plasmónica y los tópicos actuales que son relevantes para comprender las motivaciones de estudiar los distintos sistemas abordados y posicionar este trabajo de tesis en relación a las discusiones que se presentan contemporáneamente en este área de la óptica. Seguidamente, partiendo desde la base de las ecuaciones de Maxwell y algunas nociones clásicas de la física de los sólidos, se presentó todo el aparato lógico y matemático que permite plantear el problema de la interacción de luz con nanoestructuras de distintos componentes, buscando obtener las propiedades ópticas del campo cercano a la estructura y del campo lejano. Ya planteado correctamente el problema, en el capítulo de metodología, se desarrolló las ecuaciones que se necesitan para abordar los sistemas específicos que fueron estudiados en los capítulos subsiguientes. Al trabajar con estas ecuaciones, se pudo concluir que existe una correlación entre campo cercano y lejano, que permite buscar las condiciones en que se maximizan las interacciones plasmónicas, lo cual es de gran importancia para sus diversas aplicaciones. Esta relación es estrictamente cierta en las condiciones SPASER y se debe cumplir para cualquier geometría de la NE.

En la segunda parte de esta tesis se analizaron las propiedades ópticas de los sistemas puntuales que fueron estudiados. Se trataron dos tópicos actuales de la plasmónica: las interacciones plasmónicas con medios de ganancia, que resultan de acoplar nanoestructuras plasmónicas (de oro o plata) y materiales activos, es decir que producen emisión estimulada de la radiación; y las interacciones ferropasmónicas, que surgen de la interacción entre nanoestructuras plasmónicas con nanoestructuras ferromagnéticas (de hierro, cobalto y níquel). Nuestro aporte al primero de estos tópicos consiste en encontrar la condición de SPASER para esferas concéntricas, utilizando expresiones analíticas. Esta condición permite al sistema comportarse como una fuente nanométrica con una gran intensidad de radiación, y se demostró que este fenómeno se da sólo si la emisión del medio activo es capaz de compensar las pérdidas totales de energía de todo el sistema. Nuestros avances en ferropasmónica son importantes porque se demostró que al descomponer las soluciones de campo cercano y lejano en contribuciones de cada material se pueden encontrar las regiones espectrales donde habrá resonancias de Fano. Estas resonancias fueron halladas en sistemas donde los metales están en contacto o separados, incluso a distancias grandes. Se ha logrado una buena correlación con experimentos ópticos y de pérdidas de energía electrónica EELS para dos sistemas obtenidos por litografía en la universidad de Tennessee. Si bien los campos cercanos de los sistemas ferropasmónicos no son particularmente grandes en comparación con otras estructuras plasmónicas, sus propiedades magnéticas abren las puertas a una gran diversidad de aplicaciones diferentes.

En términos generales, las propiedades ópticas de los sistemas (los que se estudiaron aquí y también los demás) surgen de una compleja relación entre las propiedades de la onda con que se irradian, de los materiales que componen el sistema y su medio ambiente, y de la disposición en el espacio de las formas y tamaños de sus bloques estructurantes. La magnitud de campos de respuesta del sistema, serán el resultado de las pérdidas de energía por radiación y por calentamiento óhmico. De ahí surge toda la ingeniería en nanofotónica, es decir en poder predecir cuándo las propiedades electromagnéticas de un sistema lo hacen viable para las aplicaciones tanto como en el diseño racional

de nanoestructuras para este fin. Esta área tanto desde del punto de vista de la investigación o del desarrollo está en una etapa de vertiginosa evolución, ya que no sólo se descubren nuevos e interesantes fenómenos electromagnéticos, si no que también las nuevas tecnologías que permiten el control y la fabricación de estructuras novedosas. En esta tesis se describieron sistemas esféricos, esferas concéntricas, dímeros de esferas, así como sistemas de otras morfologías, obtenidos por litografía, como dímeros de prismas triangulares y partículas tipo Janus, en los cuales se conjugaba las propiedades ópticas de los metales plasmónicos, que tienen pérdidas pequeñas de energía en las cercanías del espectro visible, con metales ferroplasmónicos de grandes pérdidas en esa región, medios activos que poseen 'pérdidas negativas' y el medio ambiente, que en todos los casos simuló ser agua, que no posee pérdidas. En todos los casos se encontró una gran riqueza y diversidad de resonancias en todo el intervalo espectral estudiado. Estas resonancias pudieron ser identificadas, descritas y comprendidas en el marco de las bases teóricas que se presentaron en la primera parte de la tesis. Sin embargo, mas allá de este trabajo aún queda mucho por explorar en las ramas de la plasmónica que se abordaron en esta tesis, así como muchos desafíos tanto desde el punto de vista teórico como del experimental para ser dilucidados. Como complemento de las investigaciones realizadas en el área de interacciones plasmónicas con medios de ganancia, podrían realizarse estudios con un modelado de las constantes ópticas que cumplan las relaciones de Kramers y Kronig, que incluyan la dinámica de poblaciones de los estados basal y excitado, dependientes de la magnitud del campo (efectos no lineales), así como inhomogeneidades en los materiales. En el área de la ferroplasmónica aún resta desarrollar métodos teóricos para incluir explícitamente los sustratos sobre los que se sostienen las NEs. Desde el punto de vista experimental actualmente se están dando los primeros pasos hacia el desarrollo de técnicas para obtención de las NEs ferroplasmónicas de geometría controlada, las cuales son de una gran importancia para poder contrastar mediciones con los cálculos efectuados.

6.1. Producción científica

Durante el transcurso de mis estudios doctorales he publicado los siguientes artículos:

- **“Plasmon enhanced light absorption in aluminium@ Hematite core shell hybrid nanocylinders: the critical role of length.”** Encina, Ezequiel R., Nicolás Passarelli, and Eduardo A. Coronado. RSC Advances 7.5 (2017): 2857-2868.

-**“Spaser and optical amplification conditions in gold-coated active nanoparticles.”** Nicolás Passarelli, Raúl A. Bustos-Marún, Eduardo A. Coronado. Journal of Physical Chemistry C., Vol. 120, No. 43, pp. 24941-24949

-**“Plasmonic Interactions: From Molecular Plasmonics and Fano Resonances to Ferropasmons”** Passarelli Nicolás, Pérez Luis Alberto, Coronado Eduardo Andres. ACS Nano 8, 2014, 9723-9728.

-**“One-step/one-pot decoration of oxide microparticles with silver nanoparticles”** Micaela A. Macchione, Oscar A. Douglas-Gallardo, Luis A. Pérez, Nicolás Passarelli, Raquel Moiraghi, Ana Spitale, Daniel Bahena, Fabiana Y. Oliva, Marcelo M. Mariscal, Miguel José-Yacamán, Eduardo A. Coronado, Vicente A. Macagno, Manuel A. Pérez. Journal of Colloid Interfaces Science 428, 2014, 32-35.

-**“Ferropasmons: Novel Plasmons in Metal-Ferromagnetic Bimetallic Nanostructures.”** J.Ge, A. Malasi, N. Passarelli, L. A. Pérez, E A. Coronado, R. Sachan, G. Duscher y R. Kalyanaraman. Microscopy and Microanalysis 21 (S3),2015, 2381-2382.

y he participado en los siguientes congresos:

- Presentación en póster **“caracterización óptica de nanopartículas tipo SiO₂@Au e intermediarios sintéticos”** Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica. Rosario, mayo de 2013.

- Presentación en póster **“Modificación de superficies de vidrio y Nanopartículas de Sílica con Carbenos de Fischer. Reducción in situ de Au(III) a Au (0)”**. Nanocordoba 2014.

- Presentación en póster **“Síntesis y propiedades ópticas de nanorods de oro y nanorods core-shell oro-plata”**. Nanocordoba 2014.

- Charla oral **“Singularidades de ganancia en nanopartículas core-shell SiO₂@Au y sus implicancias en el incremento del campo cercano”** Nanocordoba 2014.

-Charla oral **“Nucleación heterogénea de oro y plata sobre óxidos sustratos”** XIX Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica 2015

-Presentación en póster **“Nanopartículas SiO₂@Au con ganancia en el núcleo: análisis teórico de los parámetros que producen super-incrementos del campo eléctrico.”** XIX Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica 2015

-Presentación en poster **“Silver Oxide Thermolability: Decoration of Oxides Substrate Surfaces with Silver Nanoparticles”** UTSA COS (University of Texas San Antonio College of Sciences) 2015

-Charla oral **“Spaser and optical amplification conditions in gold-coated active nanoparticles.”** III Simposio de plasmónica, Tandil. 2016

-Presentación en póster **“SPASER y superincrementos de campo en nanopartículas plasmónicas con núcleo activo de sílica y coraza de Au”** Nano 2016, buenos aires. 2016

Parte IV

Apéndices

Apéndice A

Apéndice A. Monómeros

En este anexo se presentan los resultados discutidos en la sección 5.2 para los monómeros de las esferas de los metales ferromagnéticos, oro y plata de 30nm de radio. Se presentan los espectros de sección eficaz dispersión con polarización en en el eje x , eje en el que se separan las esferas. También se presenta la descomposición en las contribuciones primer y segundo orden de las sección eficaz dispersión. Luego los resultados de los cálculos de campo cercano en los máximos de éstos espectros.

A.0.1. Plata

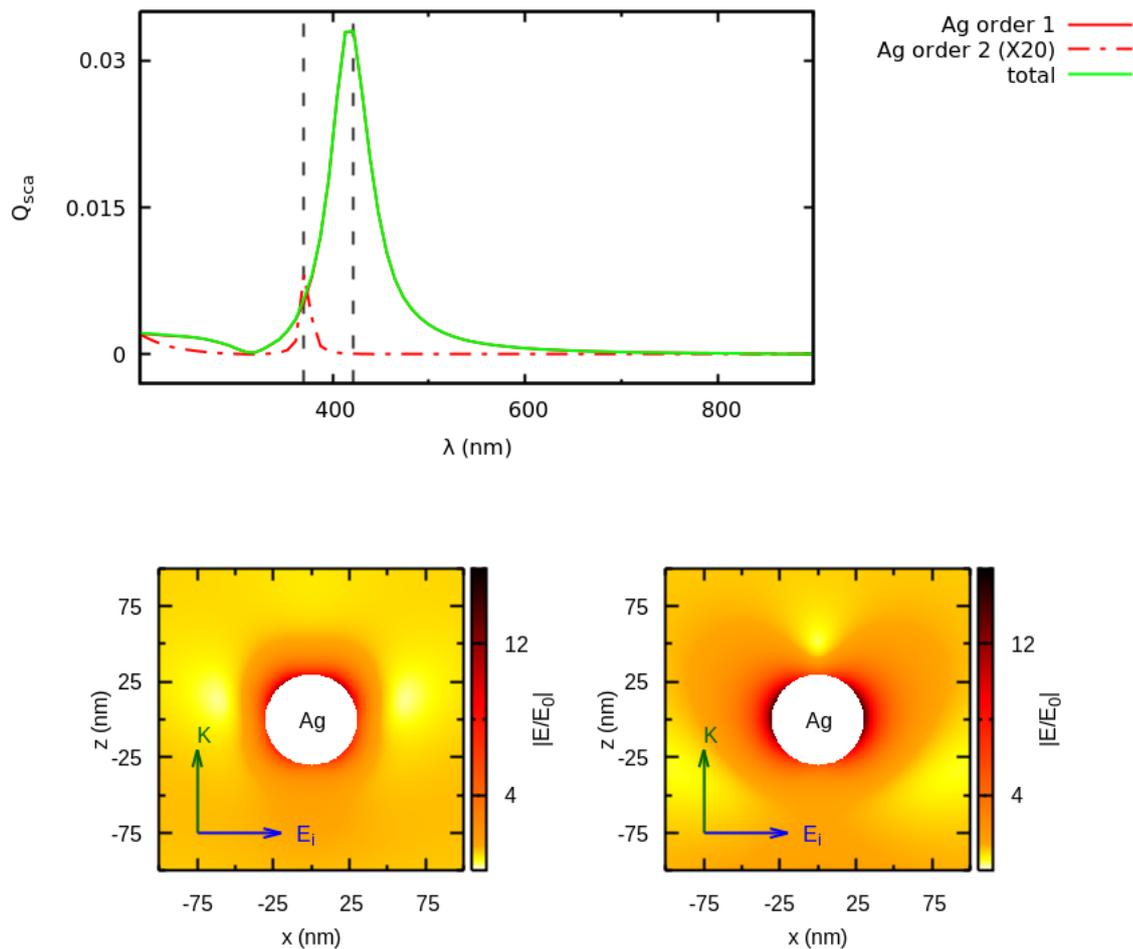


Figura A.1: Campos lejano y cercano del monómero de plata. **arriba:** Espectros de sección eficaz de dispersión. **abajo, izquierda:** incrementos de campo cercano a $\lambda = 370nm$. **abajo, derecha:** incrementos de campo cercano a $\lambda = 422nm$.

A.0.2. Oro

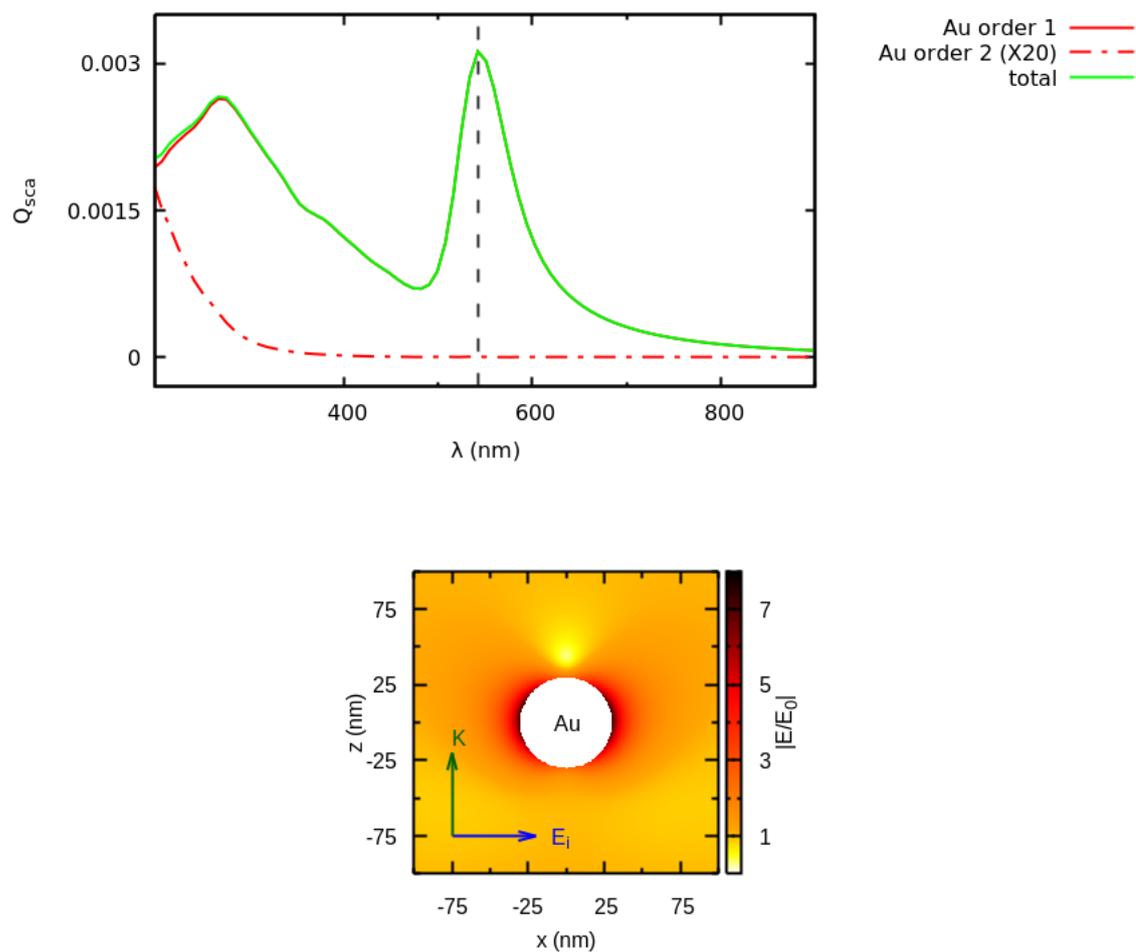


Figura A.2: Campos lejano y cercano del monómero de oro. **arriba:** Espectros de sección eficaz de dispersión. **abajo:** incrementos de campo cercano a $\lambda = 542nm$.

A.0.3. Hierro

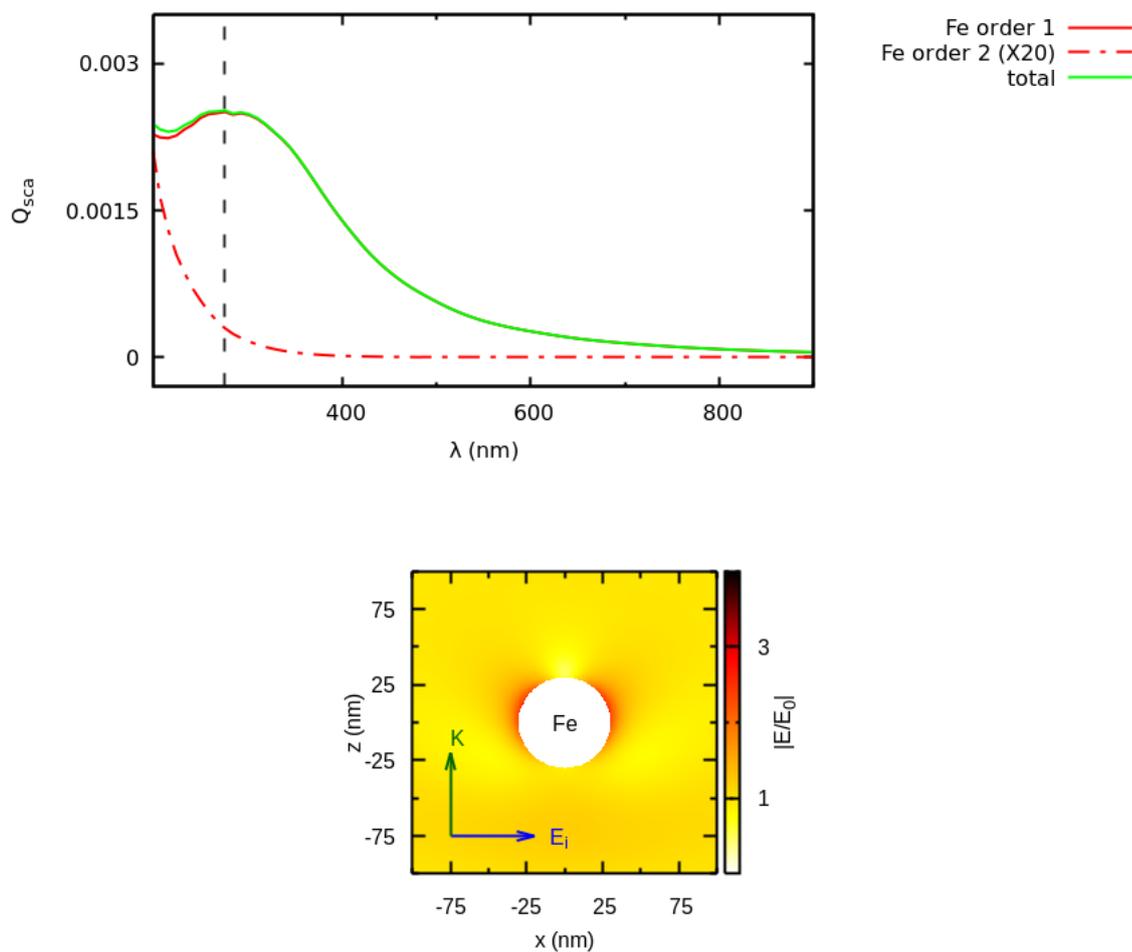


Figura A.3: Campos lejano y cercano del monómero de hierro. **arriba:** Espectros de sección eficaz de dispersión. **abajo:** incrementos de campo cercano a $\lambda = 275nm$.

A.0.4. Cobalto

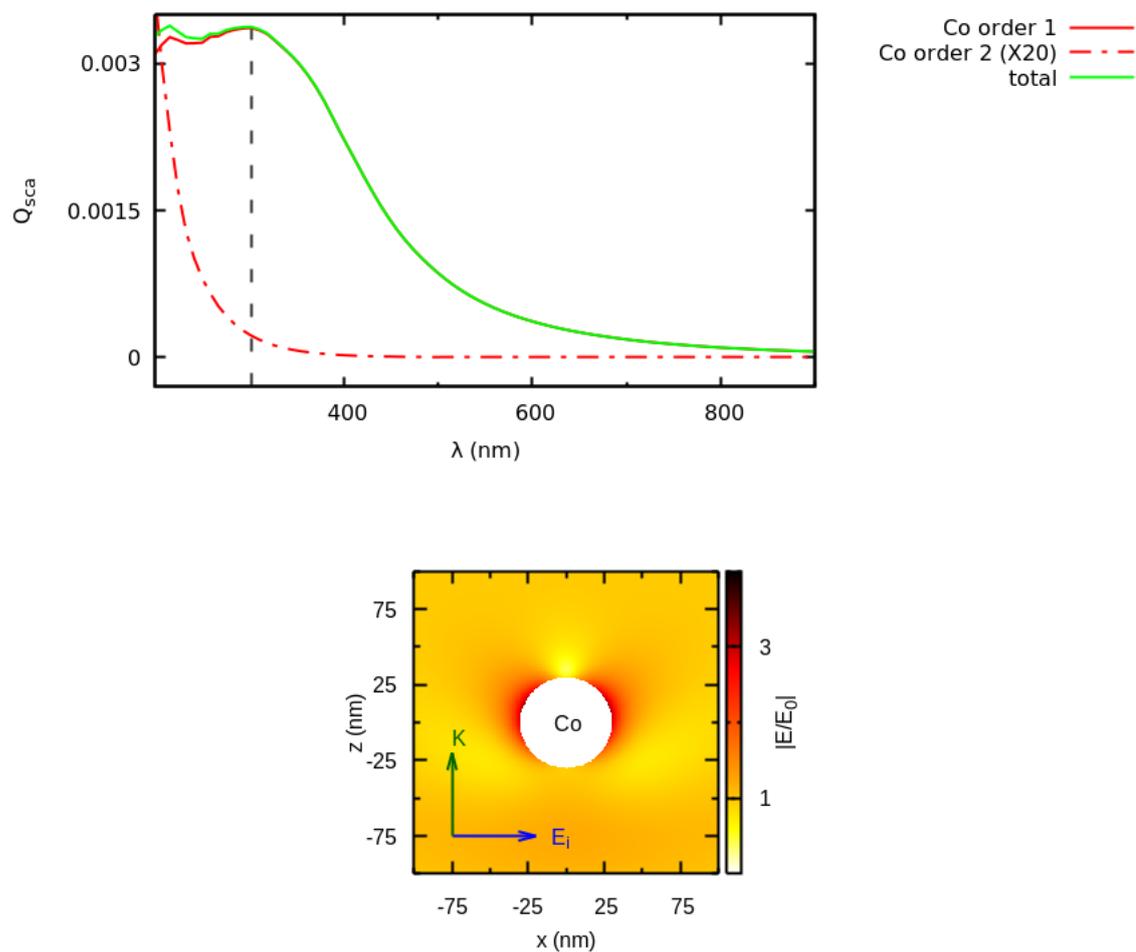


Figura A.4: Campos lejano y cercano del monómero de cobalto. **arriba:** Espectros de sección eficaz de dispersión. **abajo:** incrementos de campo cercano a $\lambda = 302nm$.

A.0.5. Níquel

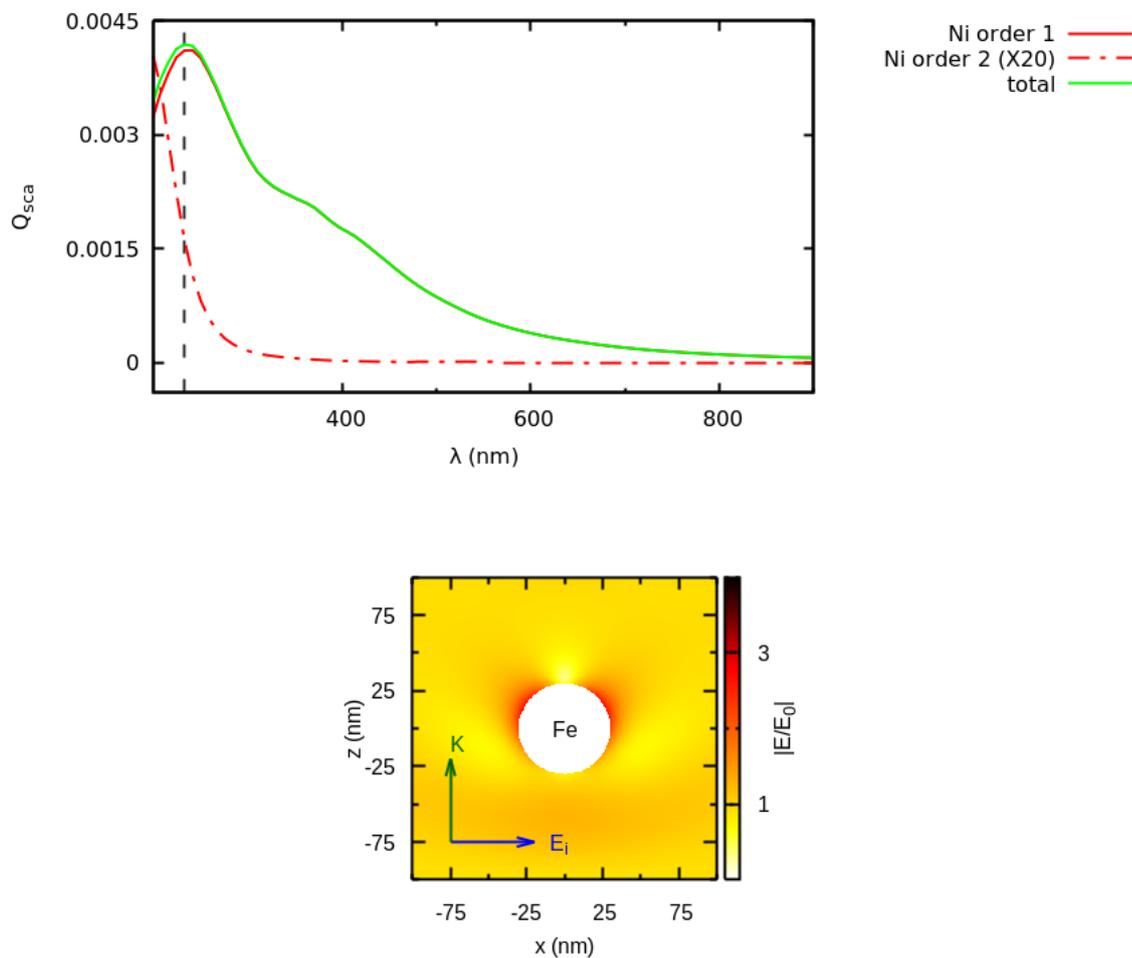


Figura A.5: Campos lejano y cercano del monómero de níquel. **arriba:** Espectros de sección eficaz de dispersión. **abajo:** incrementos de campo cercano a $\lambda = 233nm$.

Apéndice B

Apéndice B. Homodímeros

En este anexo se presentan los resultados discutidos en la sección 5.3.1 para homodímeros de las esferas de metales ferromagnéticos, oro y plata. Todos los dímeros considerados tienen 30nm de radio y con una separación de 1nm entre sus superficies. Se presentan espectros de sección eficaz dispersión, para un campo incidente polarizado sobre el eje de las x , en el que están separadas las esferas, y su descomposición en las contribuciones primer y segundo orden. También se presentan los campos cercanos en los máximos de éstos espectros.

B.0.1. Plata

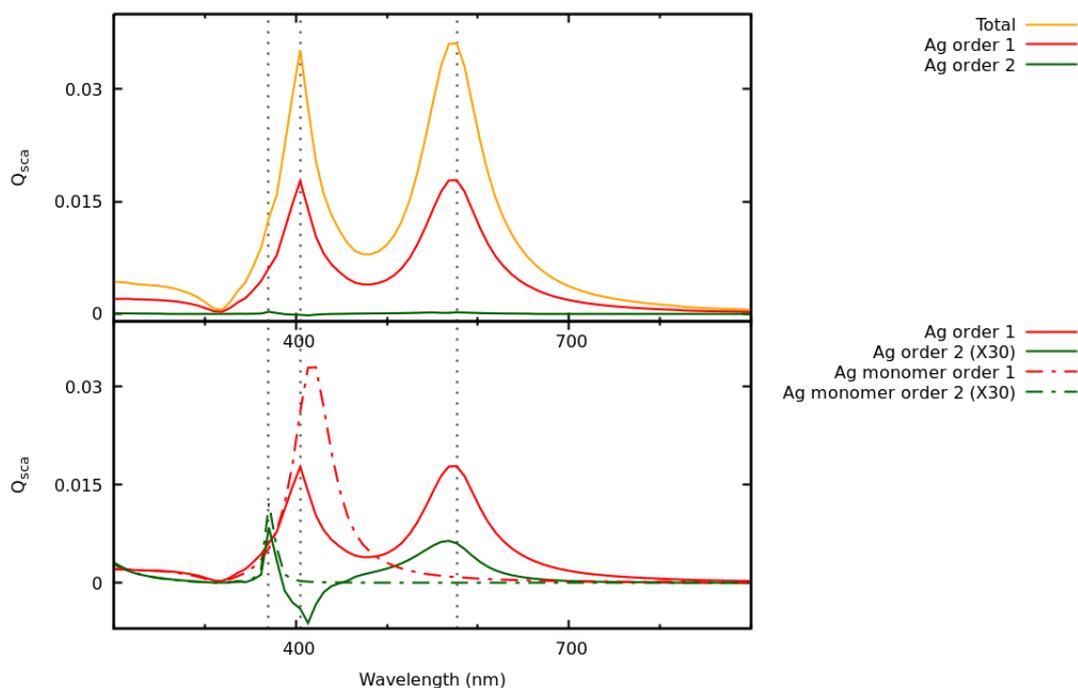


Figura B.1: Espectros de sección eficaz de dispersión para el dímero Ag-Ag

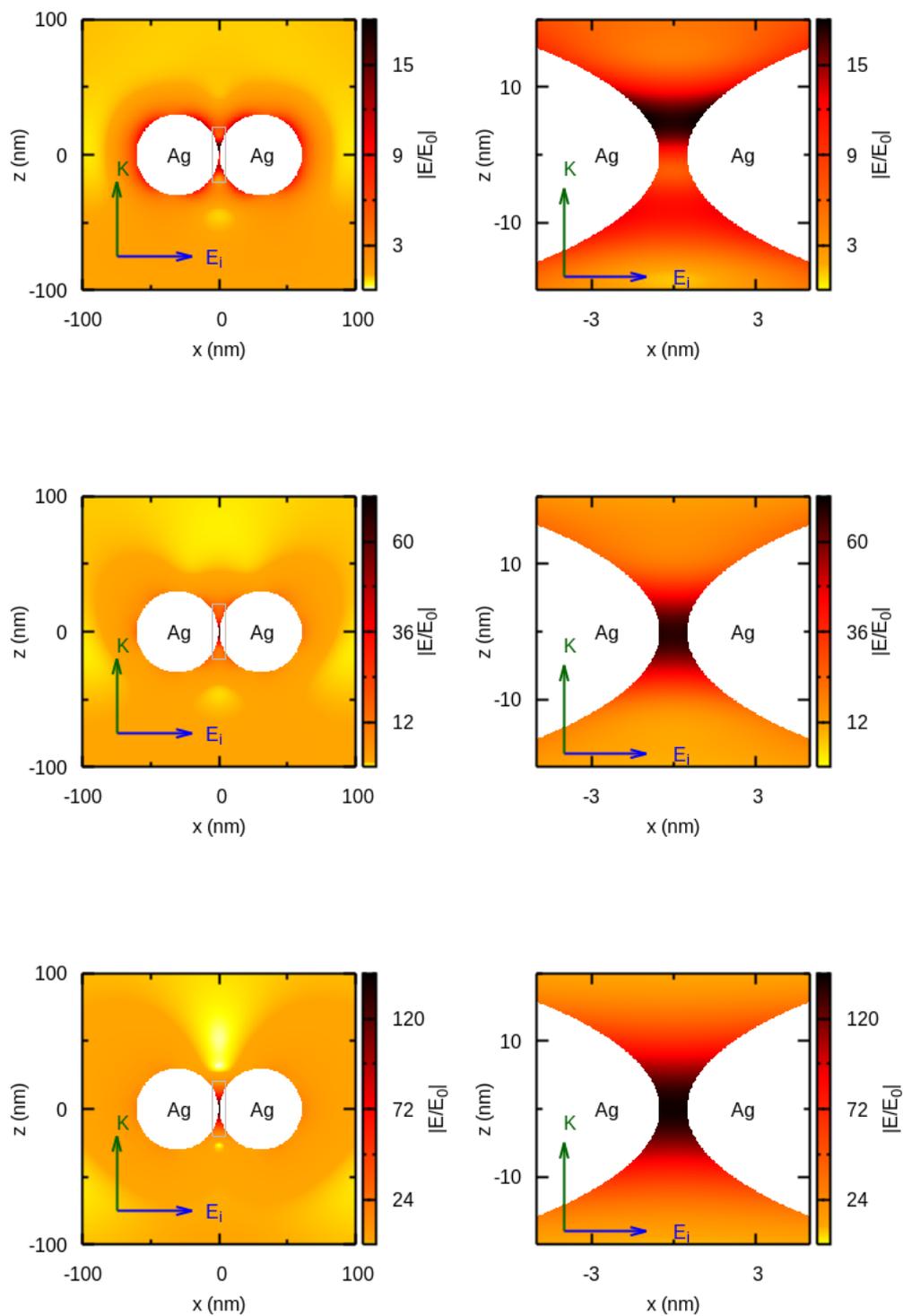


Figura B.2: Incrementos de campo cercano para el dímero Ag-Ag a distinta λ . Los paneles de la derecha muestran a una ampliación del correspondiente panel de la izquierda, en el área recuadrada. **arriba:** $\lambda = 370\text{nm}$. **medio:** $\lambda = 405\text{nm}$. **abajo:** $\lambda = 577\text{nm}$.

B.0.2. Oro

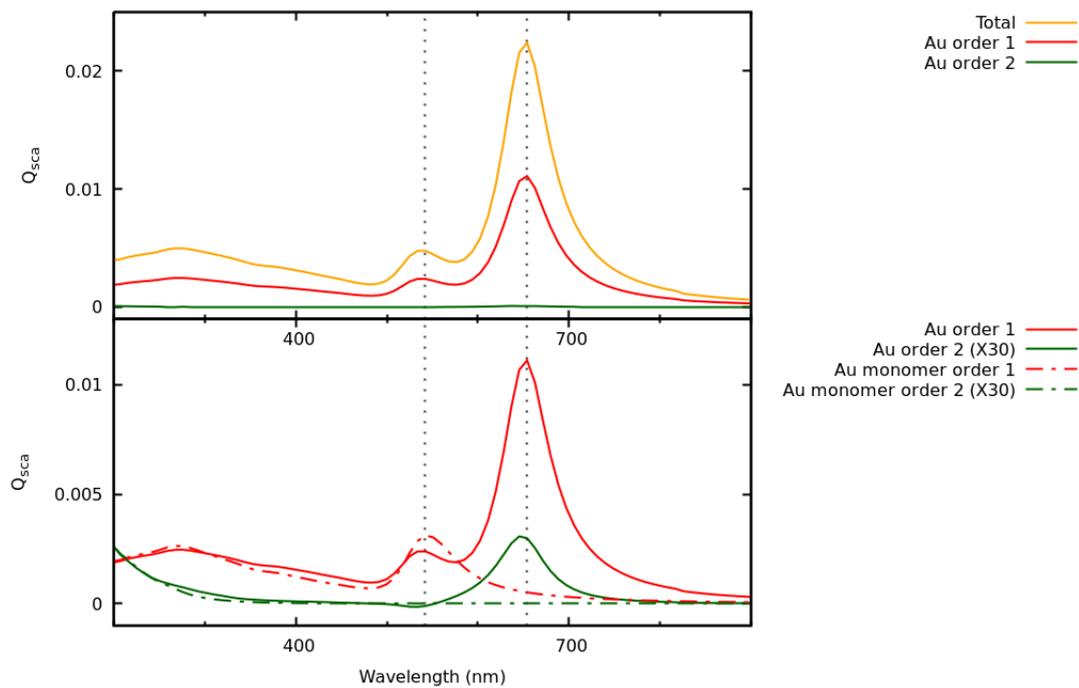


Figura B.3: Espectros de sección eficaz de dispersión para el dímero Au-Au

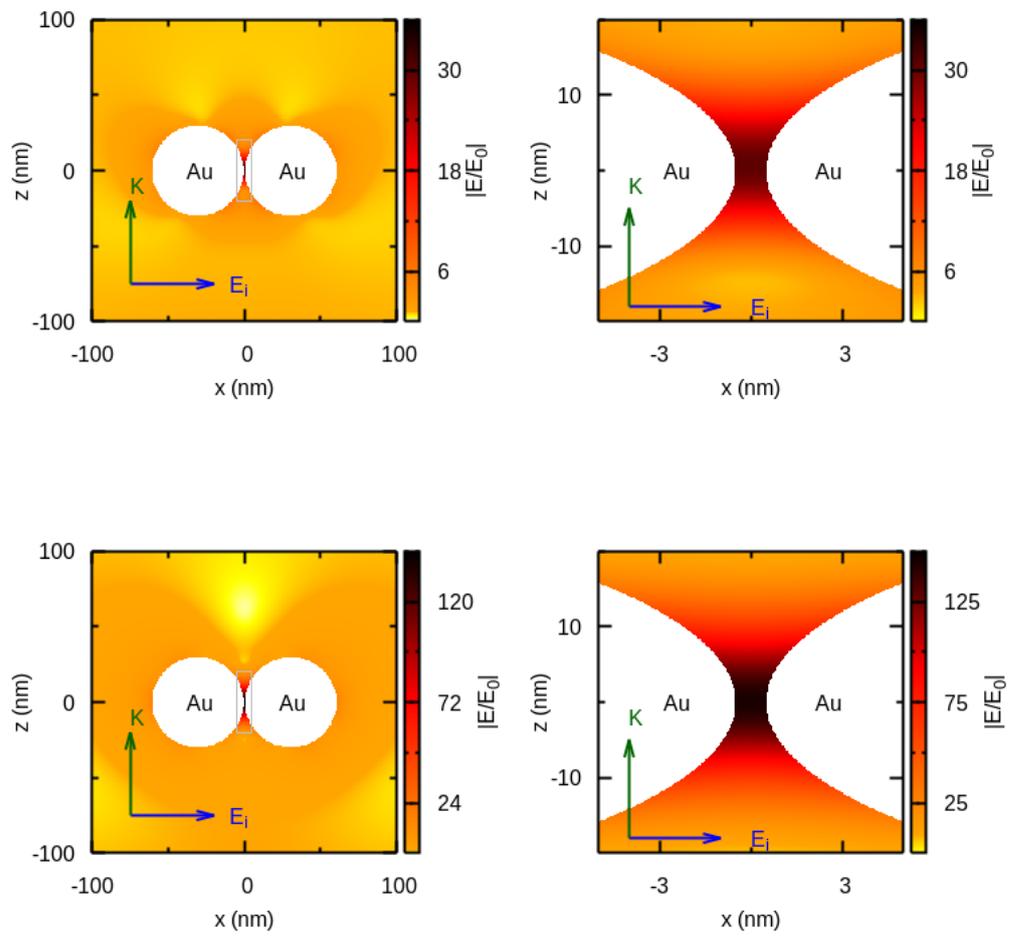


Figura B.4: Incrementos de campo cercano para el dímero Au-Au a distinta λ . Los paneles de la derecha muestran a una ampliación del correspondiente panel de la izquierda, en el área recuadrada. **arriba:** $\lambda = 542nm$. **abajo:** $\lambda = 654nm$.

B.0.3. Hierro

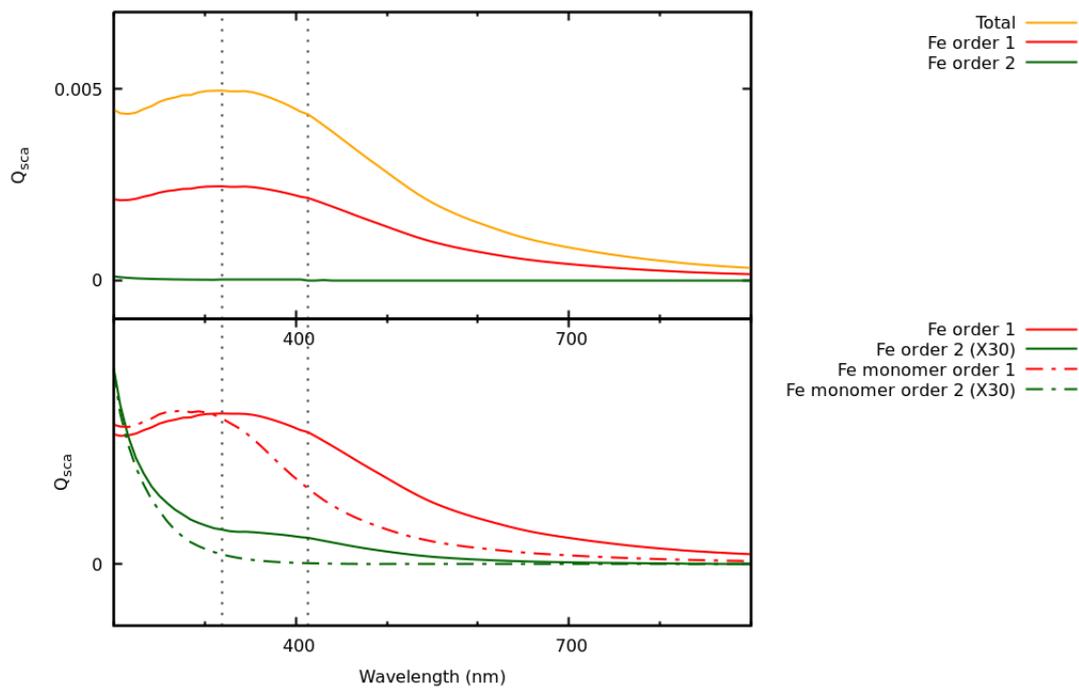


Figura B.5: Espectros de sección eficaz de dispersión para el dímero Fe-Fe

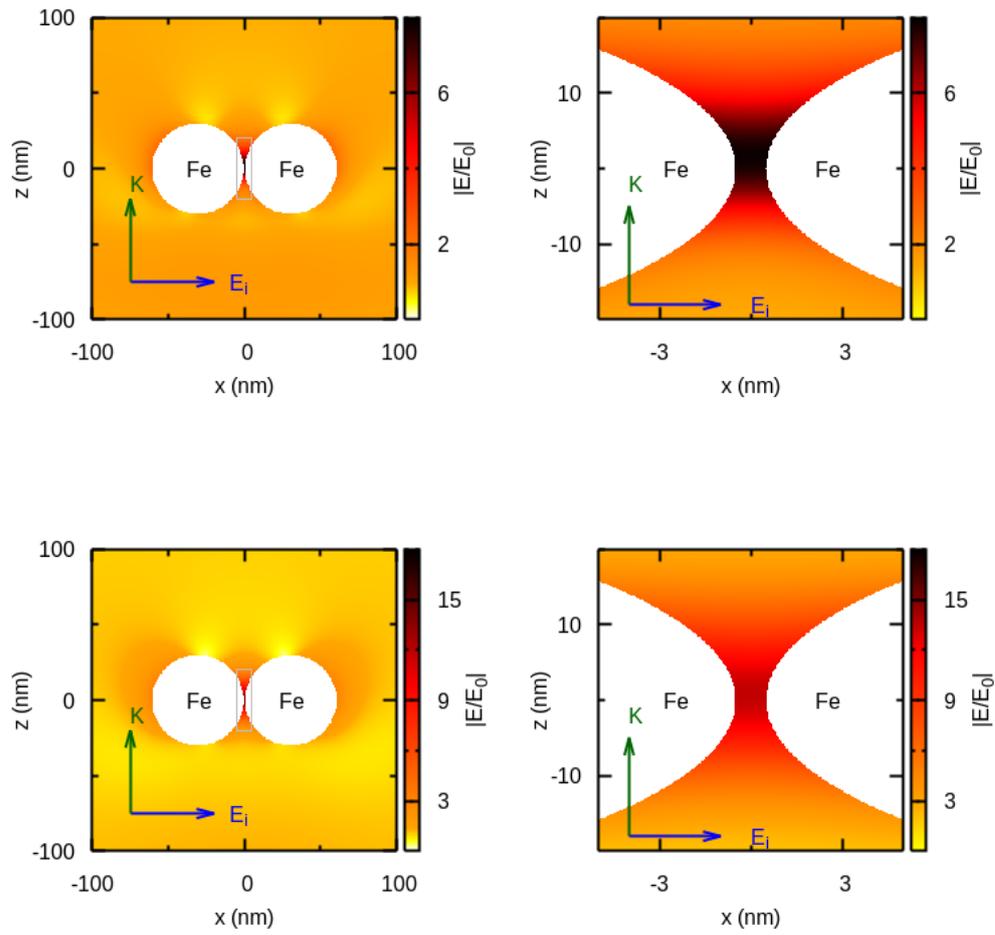


Figura B.6: Incrementos de campo cercano para el dímero Fe-Fe a $\lambda = 319 \text{ nm}$ (arriba) y $\lambda = 413 \text{ nm}$ (abajo). Los paneles de la derecha muestran a una ampliación del correspondiente panel de la izquierda en el área recuadrada.

B.0.4. Cobalto

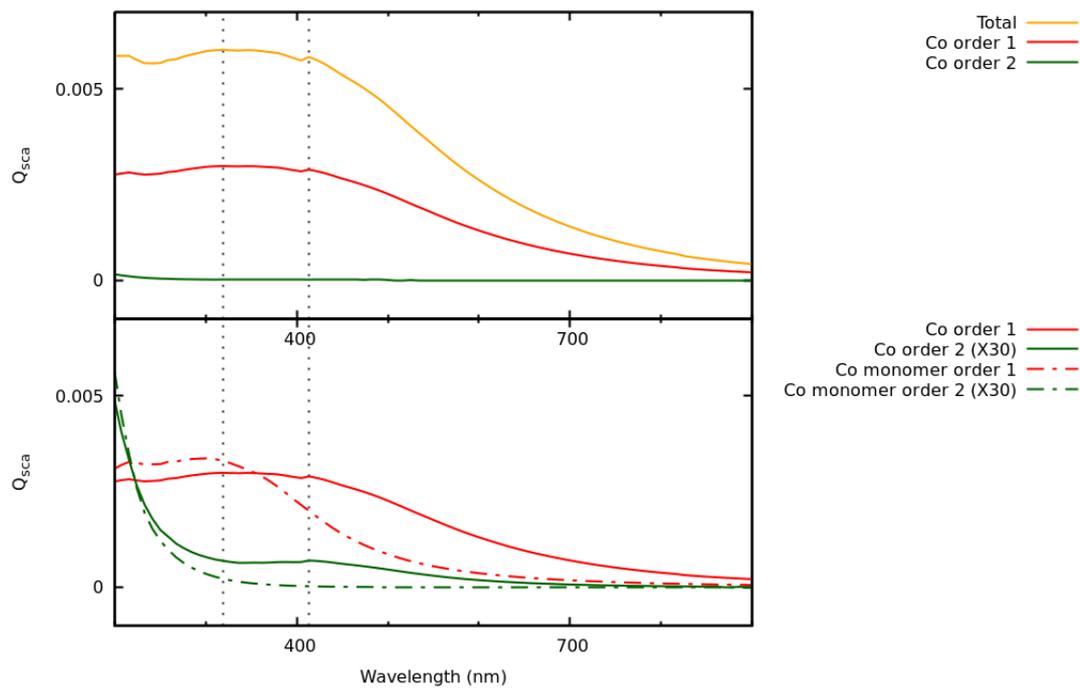


Figura B.7: Espectros de sección eficaz de dispersión para el dímero Co-Co

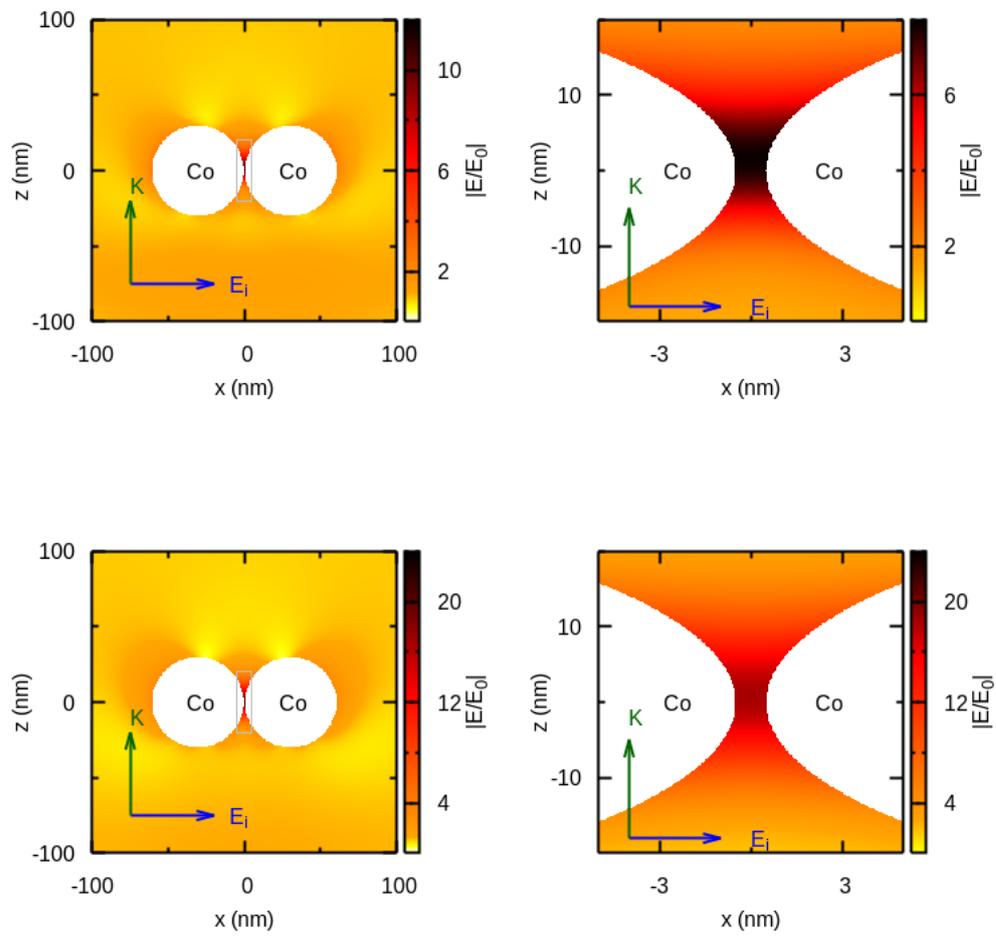


Figura B.8: Incrementos de campo cercano para el dímero Co-Co a $\lambda = 319\text{ nm}$ (arriba) y $\lambda = 413\text{ nm}$ (abajo). Los paneles de la derecha muestran a una ampliación del correspondiente panel de la izquierda en el area recuadrada.

B.0.5. Níquel

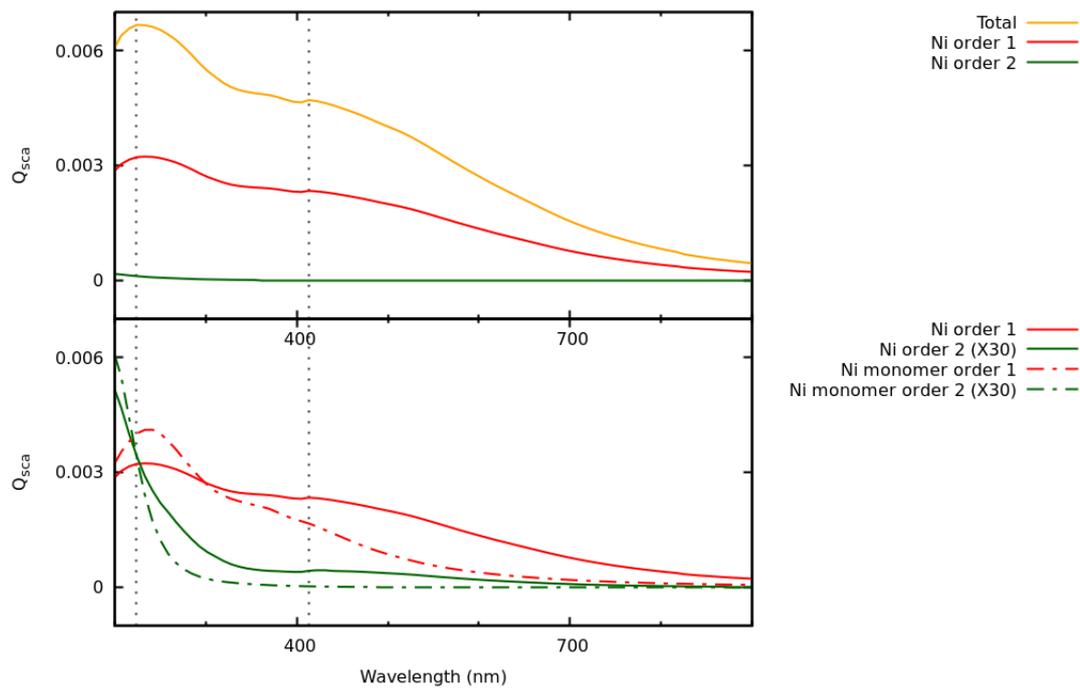


Figura B.9: Espectros de sección eficaz de dispersión para el dímero Ni-Ni

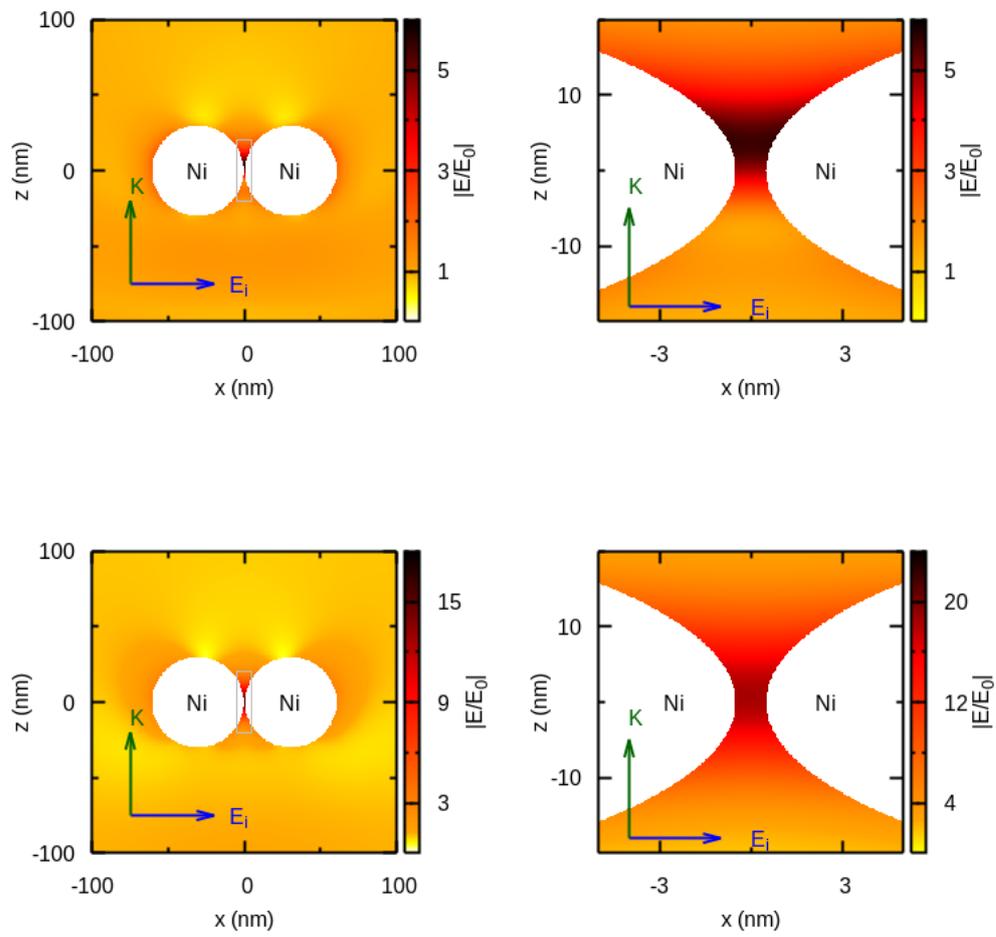


Figura B.10: Incrementos de campo cercano para el dímero Ni-Ni a $\lambda = 224\text{ nm}$ (arriba) y $\lambda = 413\text{ nm}$ (abajo). Los paneles de la derecha muestran a una ampliación del correspondiente panel de la izquierda en el area recuadrada.

Apéndice C

Apéndice C. Heterodímeros

Aquí se presentan los resultados discutidos en la sección 5.3.2 para hetero-dímeros de esferas de los metales ferromagnéticos y plasmónicos de 30nm de radio, se presentan espectros de sección eficaz dispersión y los campos cercanos en los máximos (y hombros) de éstos espectros. Primeramente se tomaron los espectros de dispersión en función de la separación con un campo incidente polarizado en el eje x , en el que están separadas las esferas. Las separaciones muestreadas fueron desde 1 nm, hasta 3000nm donde la contribución a la sección eficaz de dispersión de cada esfera coincide con la de su monómero, es decir que no hay interacción. De todas estas separaciones se seleccionaron las que presenten picos o bandas nuevas (respecto de los monómeros) para realizar los cálculos de campo cercano. Para todos los sistemas la separación preferencial, en la que aparecen estas nuevas resonancias con un mayor incremento de campo cercano, es de 1 nm. Sin embargo para los heterodímeros de plata hay un acoplamiento interesante alrededor de 125nm de separación. En este anexo primeramente se presentan los espectros de dispersión total en función de la separación, y la descomposición en las contribuciones de las esferas. Luego se muestran los cálculos de campo cercano con separación 1nm de todos los heterdímeros, y con separación 125nm para los tres heterdímeros de plata.

C.0.1. Plata-Hierro

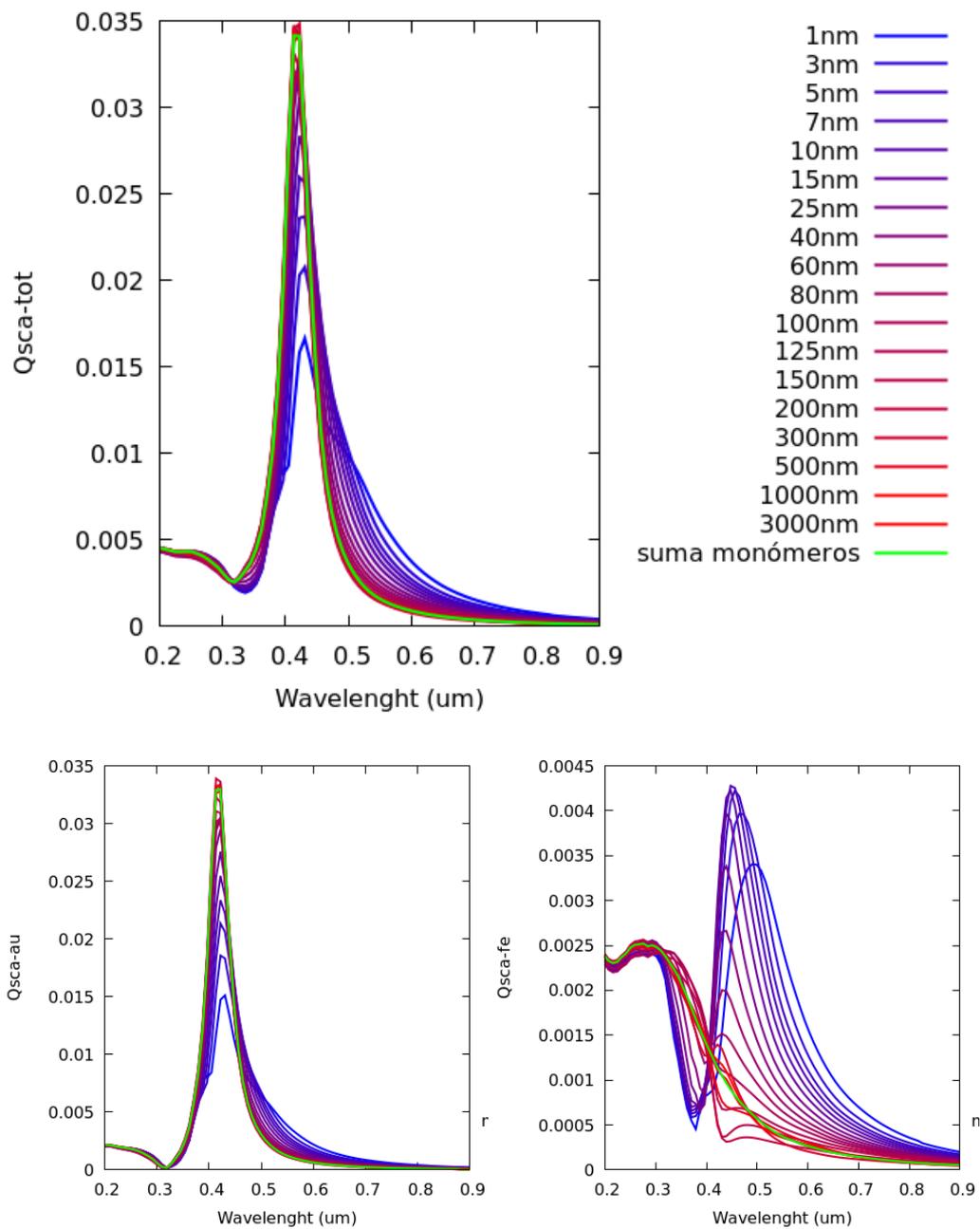


Figura C.1: Espectros de la sección eficaz de dispersión del dimero plata-hierro, en función de la separación. **arriba** espectro total, **abajo izq** contribución de la esfera de plata y **abajo der** contribución de la esfera de hierro

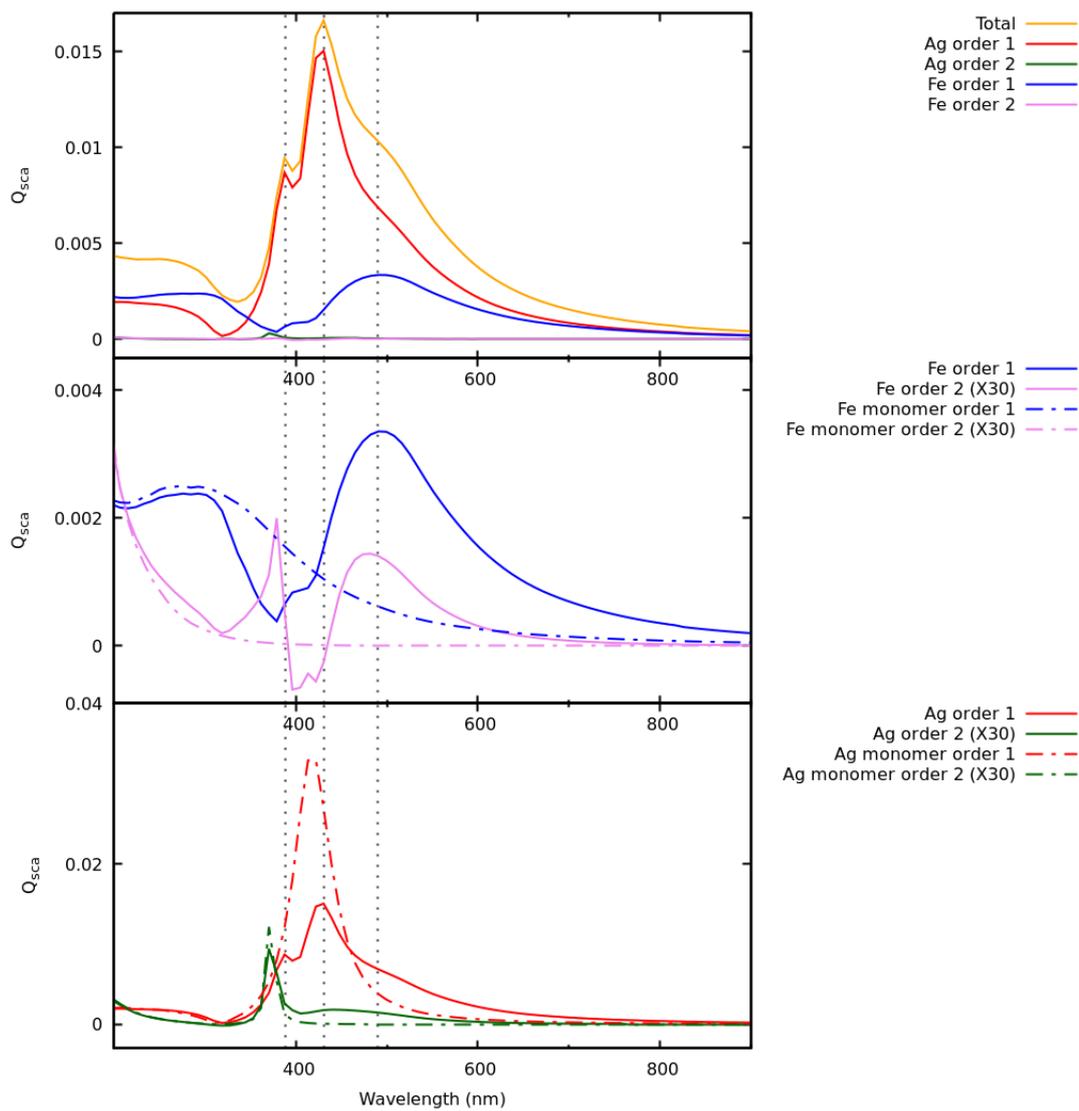


Figura C.2: Espectros de sección eficaz de dispersión para el dímero Ag-Fe a 1nm de separación

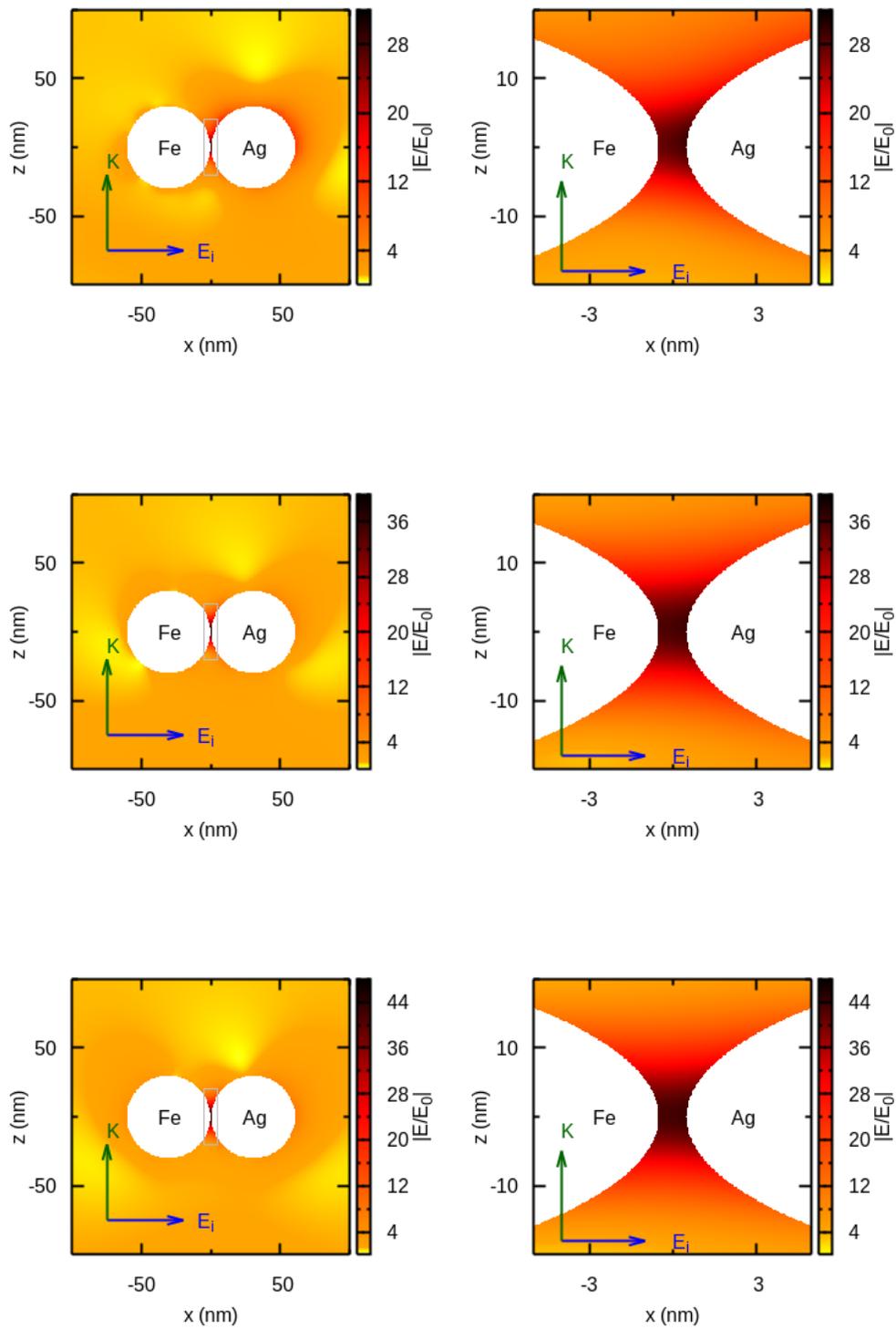


Figura C.3: Incrementos de campo cercano para el dímero Ag-Fe a 1 nm de separación y a distinta λ . Los paneles de la derecha muestran a una ampliación del correspondiente panel de la izquierda, en el area recuadrada. **arriba:** $\lambda = 388nm$. **medio:** $\lambda = 431nm$. **abajo:** $\lambda = 490nm$.

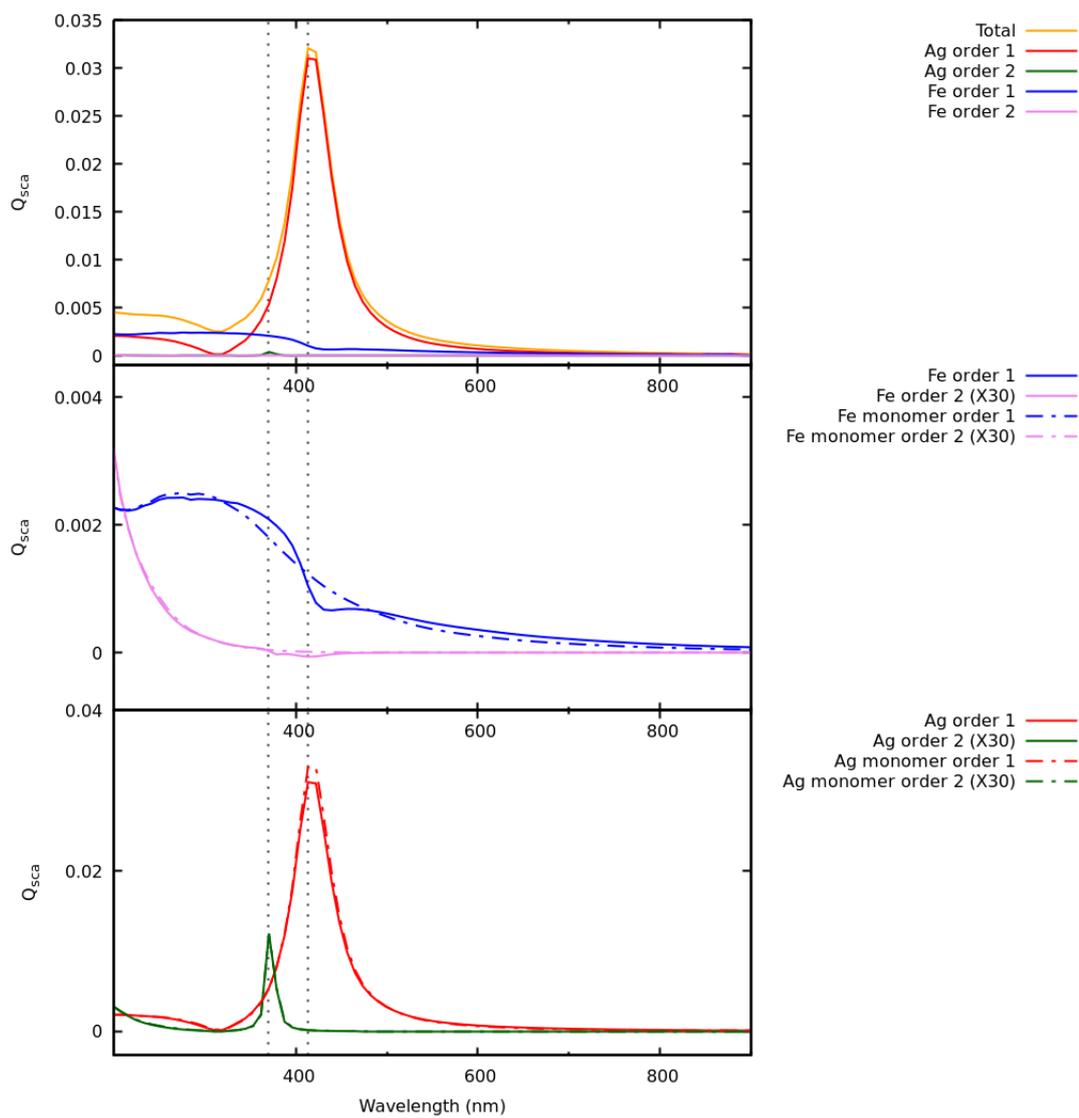


Figura C.4: Espectros de sección eficaz de dispersión para el dímero Ag-Fe a 125nm de separación

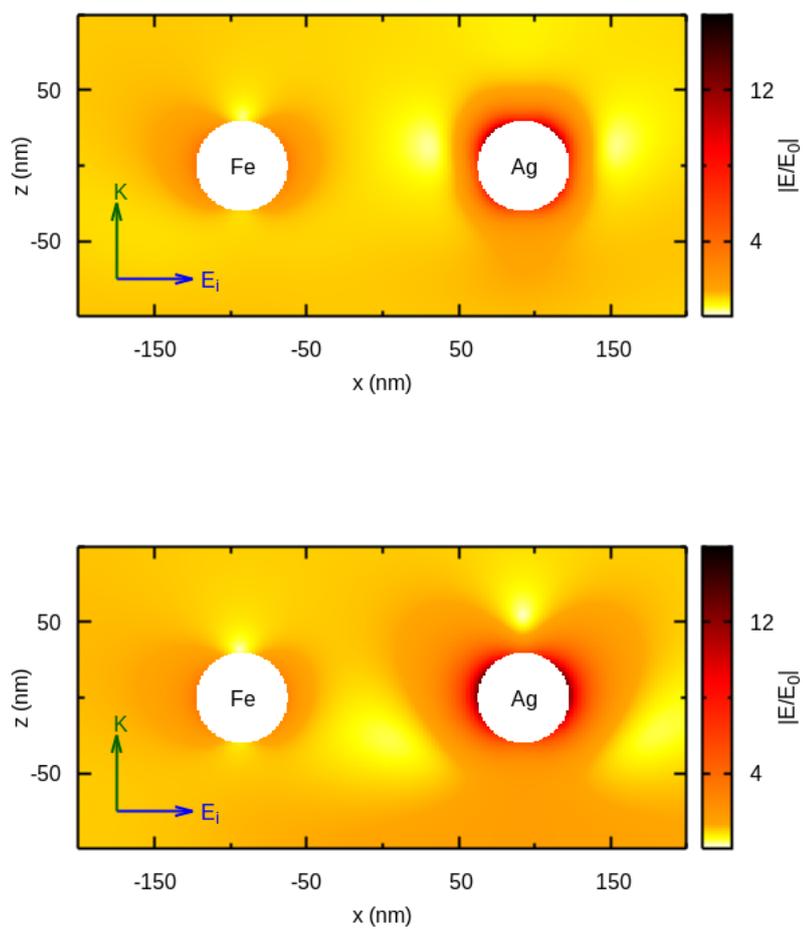


Figura C.5: Incrementos de campo cercano para el dímero Ag-Fe a 125 nm de separación y a distinta λ . **arriba:** $\lambda = 370\text{nm}$. **abajo:** $\lambda = 413\text{nm}$.

C.0.2. Plata-Cobalto

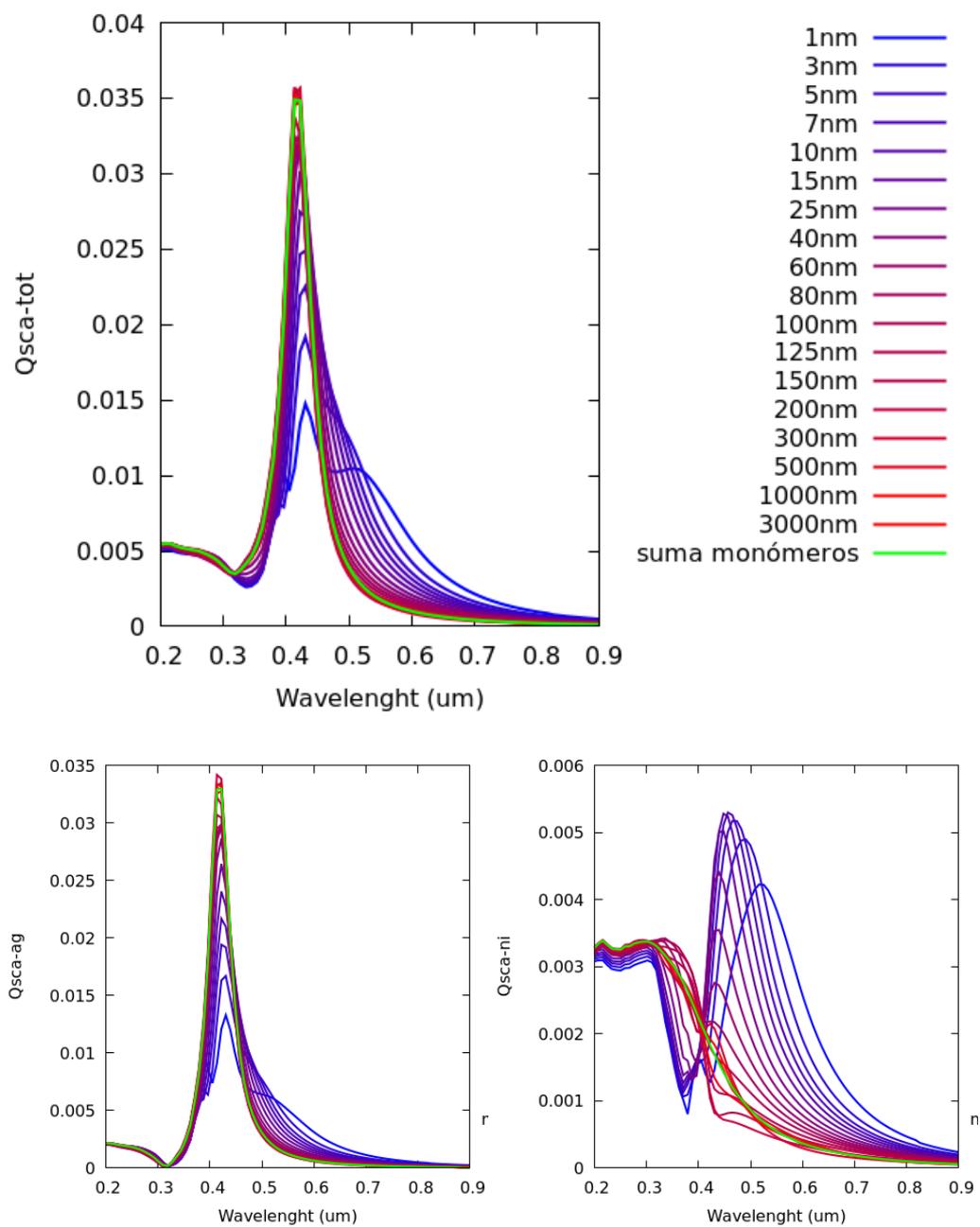


Figura C.6: Espectros de la sección eficaz de dispersión del dimero plata-cobalto, en función de la separación. **arriba** espectro total, **abajo izq** contribución de la esfera de plata y **abajo der** contribución de la esfera de cobalto

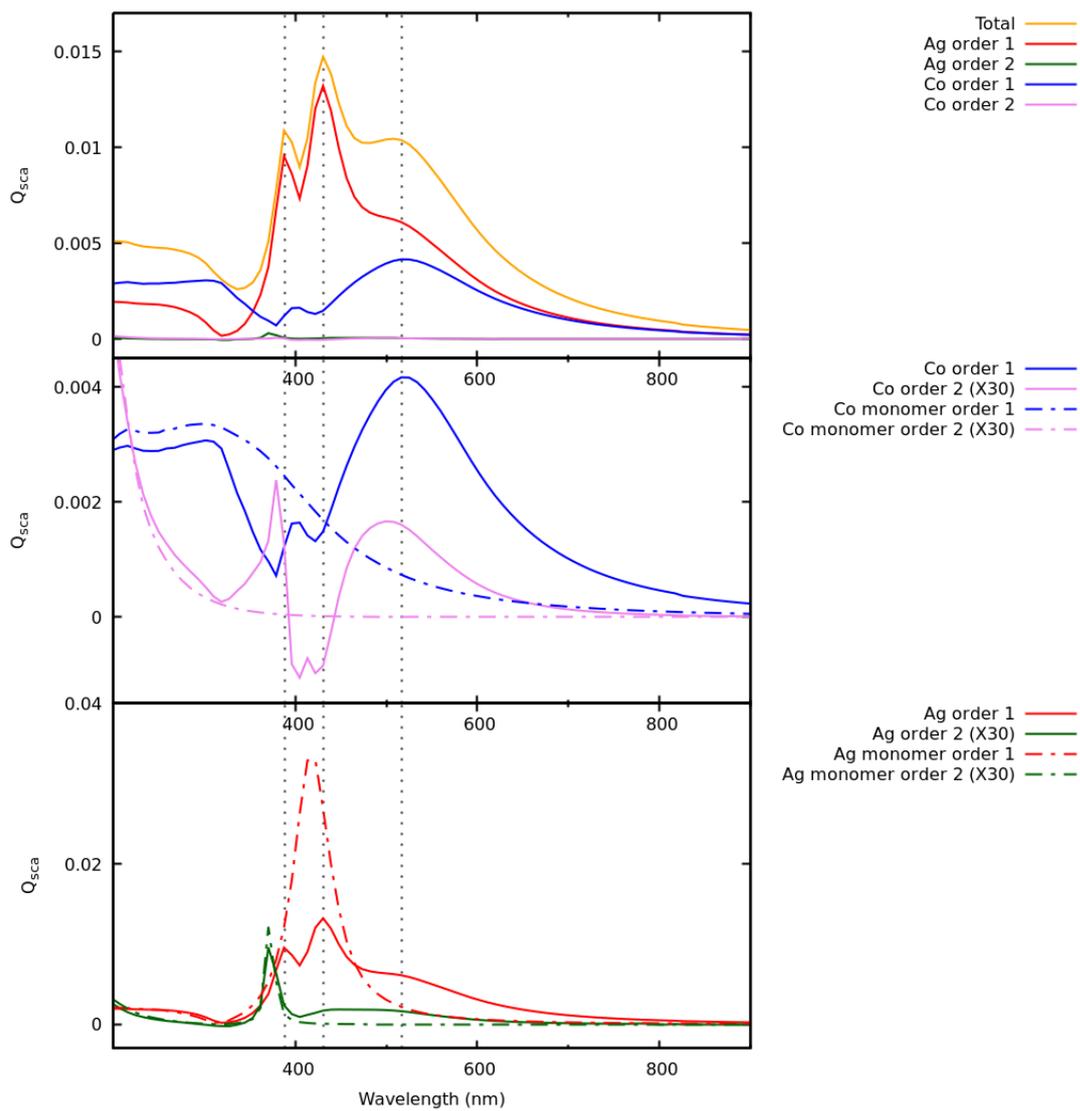


Figura C.7: Espectros de sección eficaz de dispersión para el dímero Ag-Co a 1nm de separación

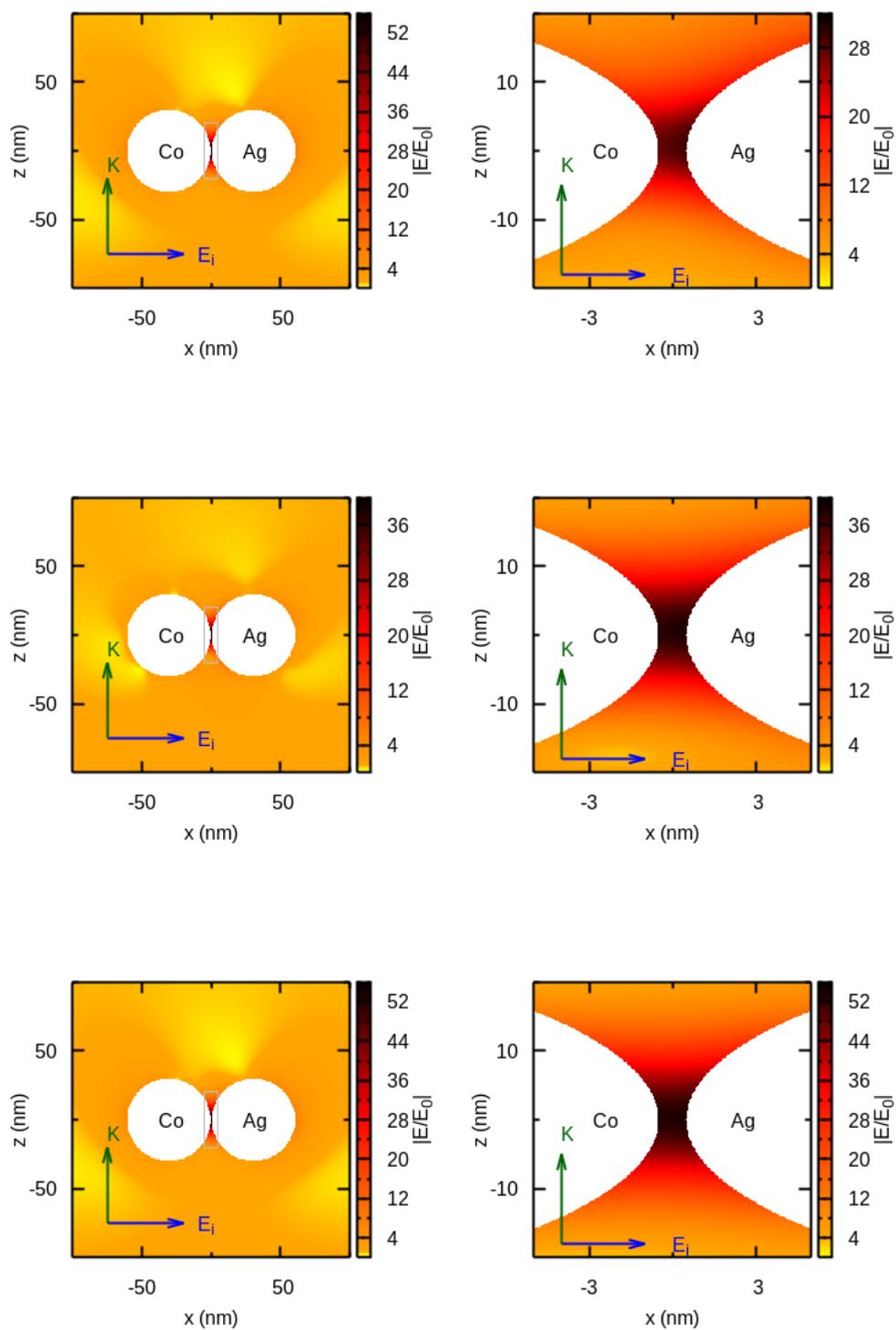


Figura C.8: Incrementos de campo cercano para el dímoro Ag-Co a 1 nm de separación y a distinta λ . Los paneles de la derecha muestran a una ampliación del correspondiente panel de la izquierda, en el area recuadrada. **arriba:** $\lambda = 388 \text{ nm}$. **medio:** $\lambda = 431 \text{ nm}$. **abajo:** $\lambda = 517 \text{ nm}$.

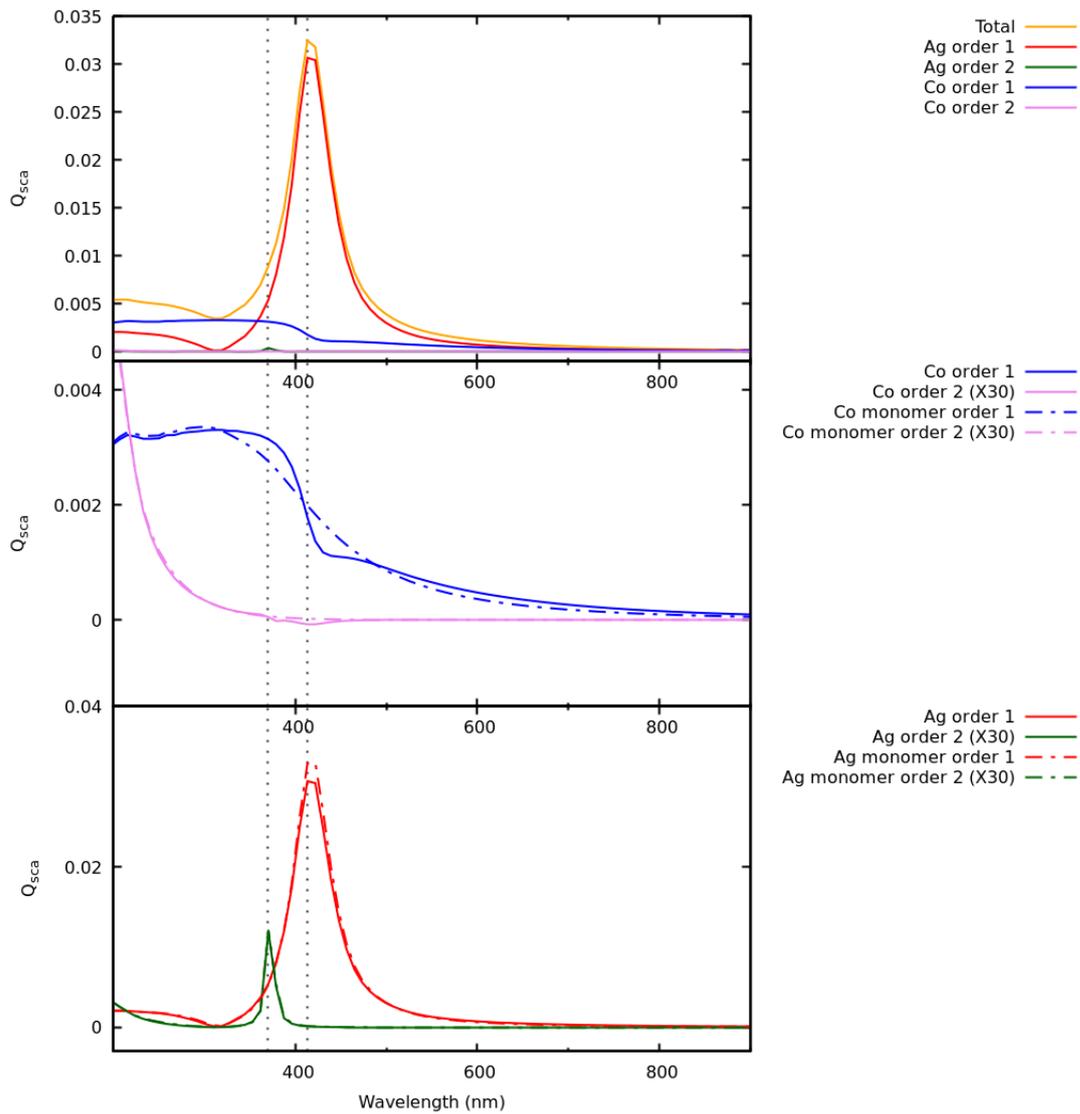


Figura C.9: Espectros de sección eficaz de dispersión para el dímero Ag-Fe a 125nm de separación

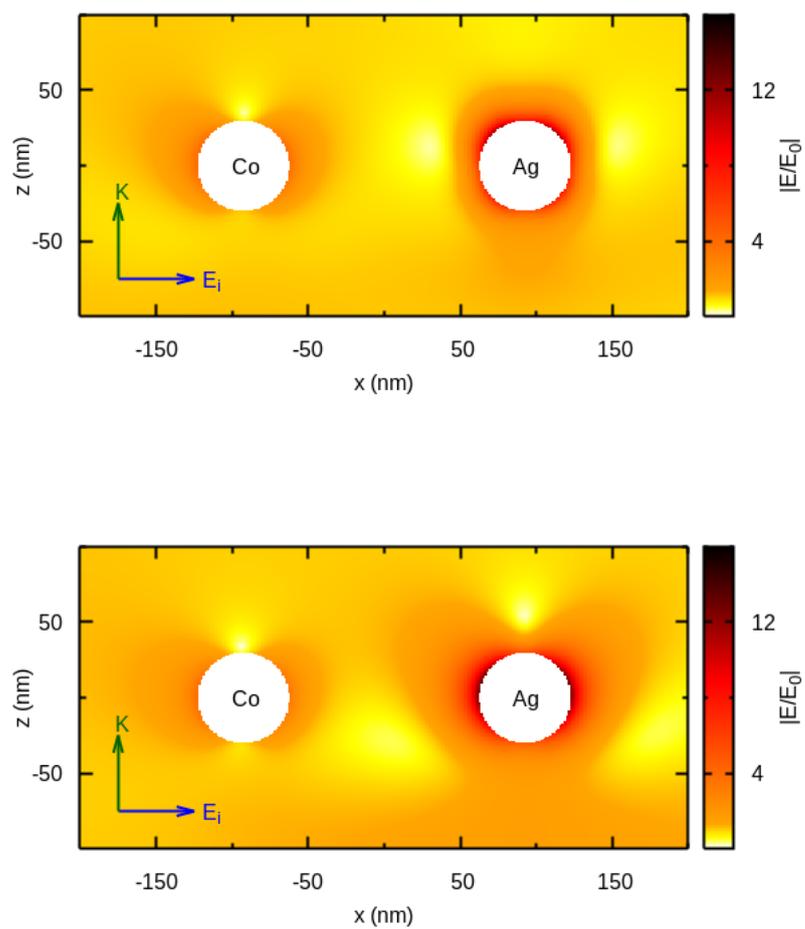


Figura C.10: Incrementos de campo cercano para el dímero Ag-Co a 125 nm de separación y a distinta λ . **arriba:** $\lambda = 370nm$. **abajo:** $\lambda = 413nm$.

C.0.3. Plata-Níquel

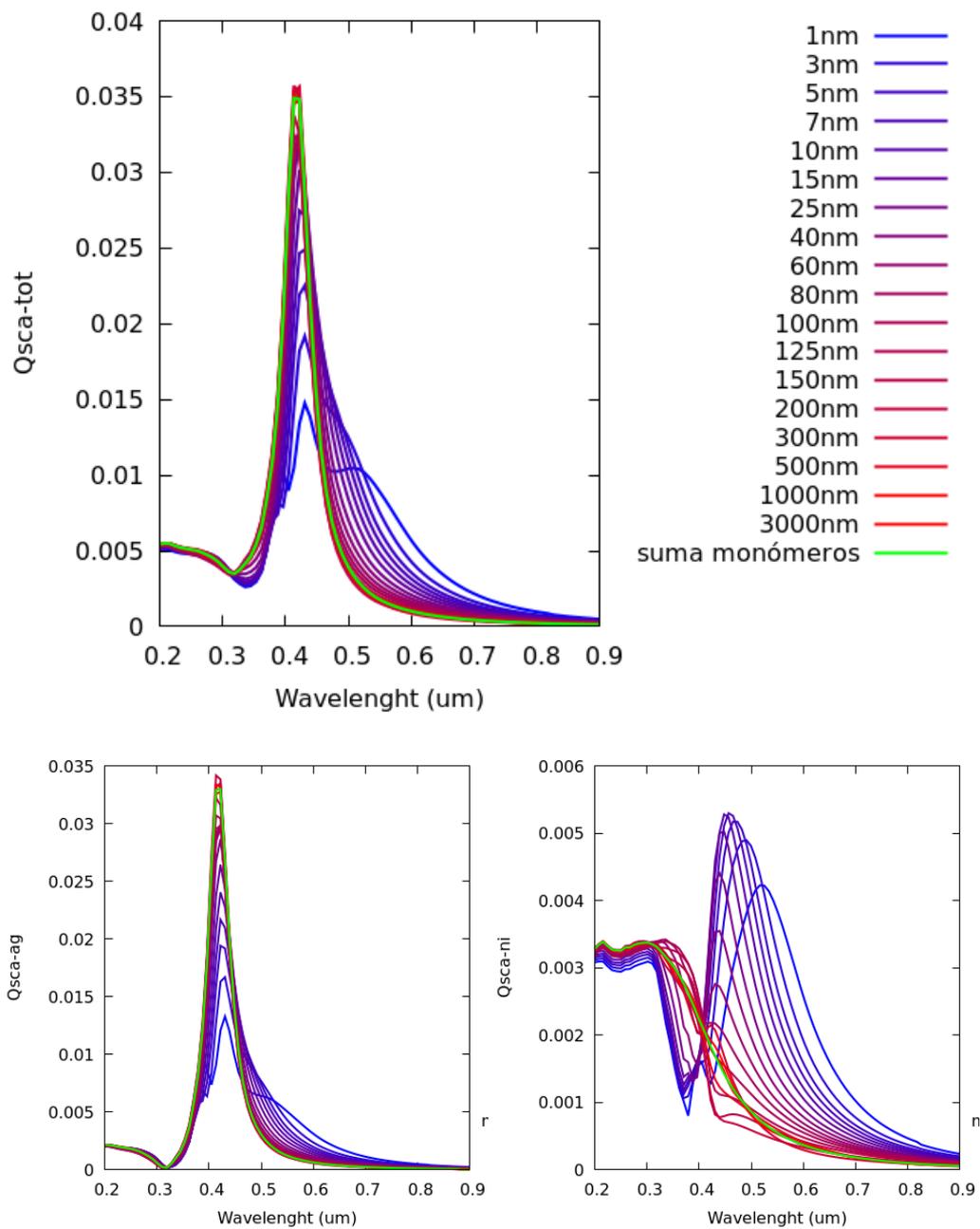


Figura C.11: Espectros de la sección eficaz de dispersión del dimero plata-níquel, en función de la separación. **arriba** espectro total, **abajo izq** contribución de la esfera de plata y **abajo der** contribución de la esfera de níquel

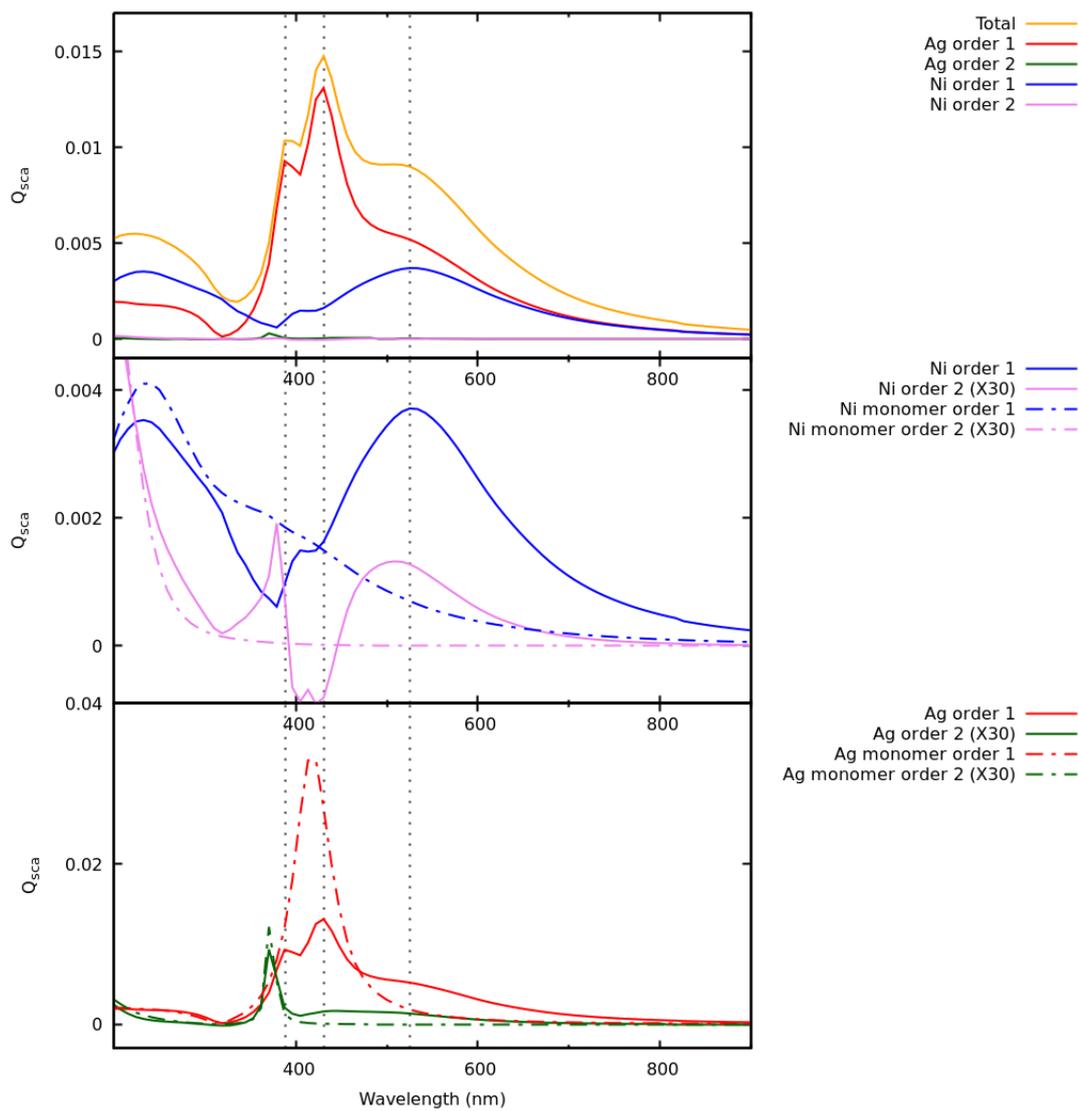


Figura C.12: Espectros de sección eficaz de dispersión para el dímero Ag-Ni a 1nm de separación

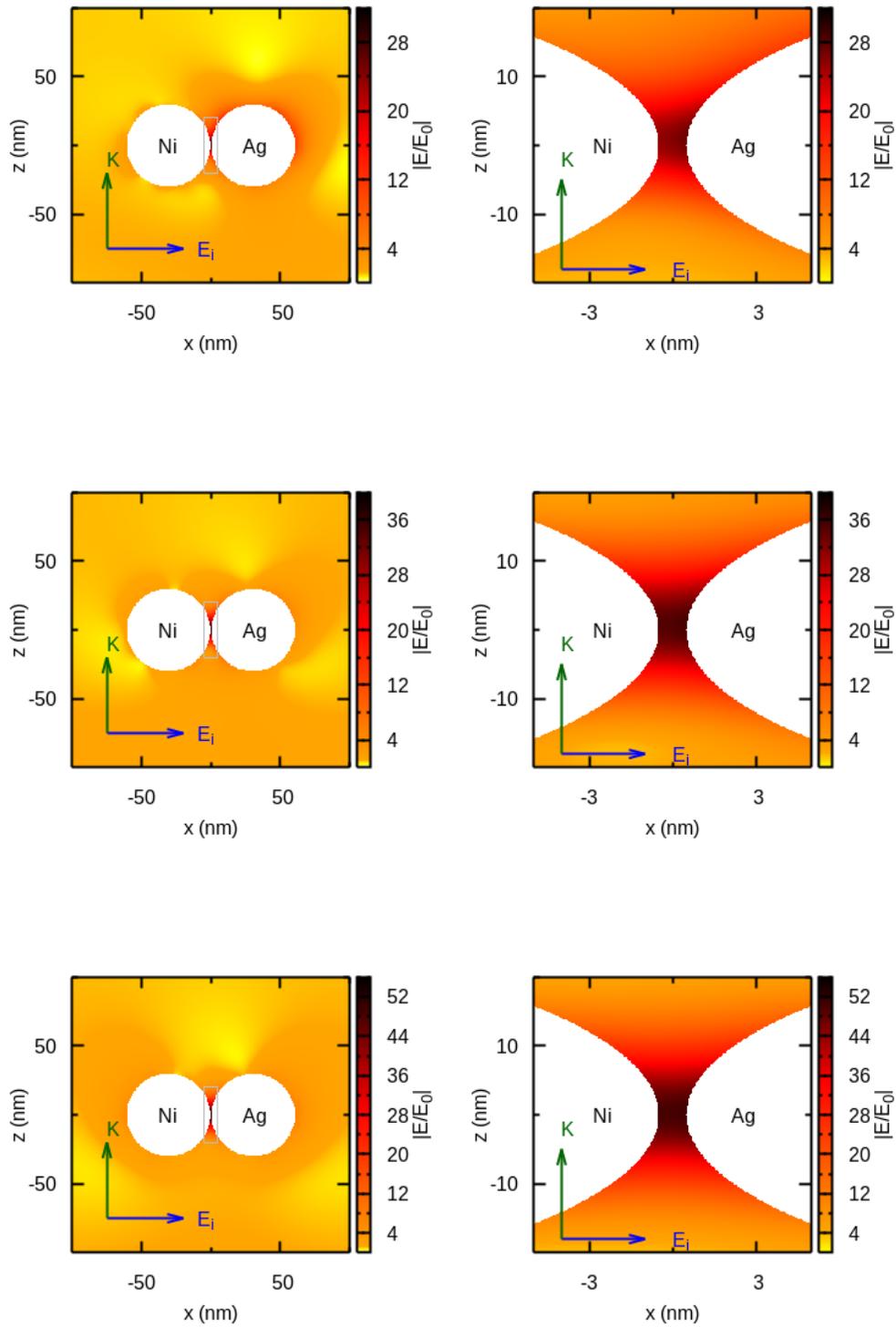


Figura C.13: Incrementos de campo cercano para el dímero Ag-Co a 1 nm de separación y a distinta λ . Los paneles de la derecha muestran a una ampliación del correspondiente panel de la izquierda, en el área recuadrada. **arriba:** $\lambda = 388\text{nm}$. **medio:** $\lambda = 431\text{nm}$. **abajo:** $\lambda = 525\text{nm}$.

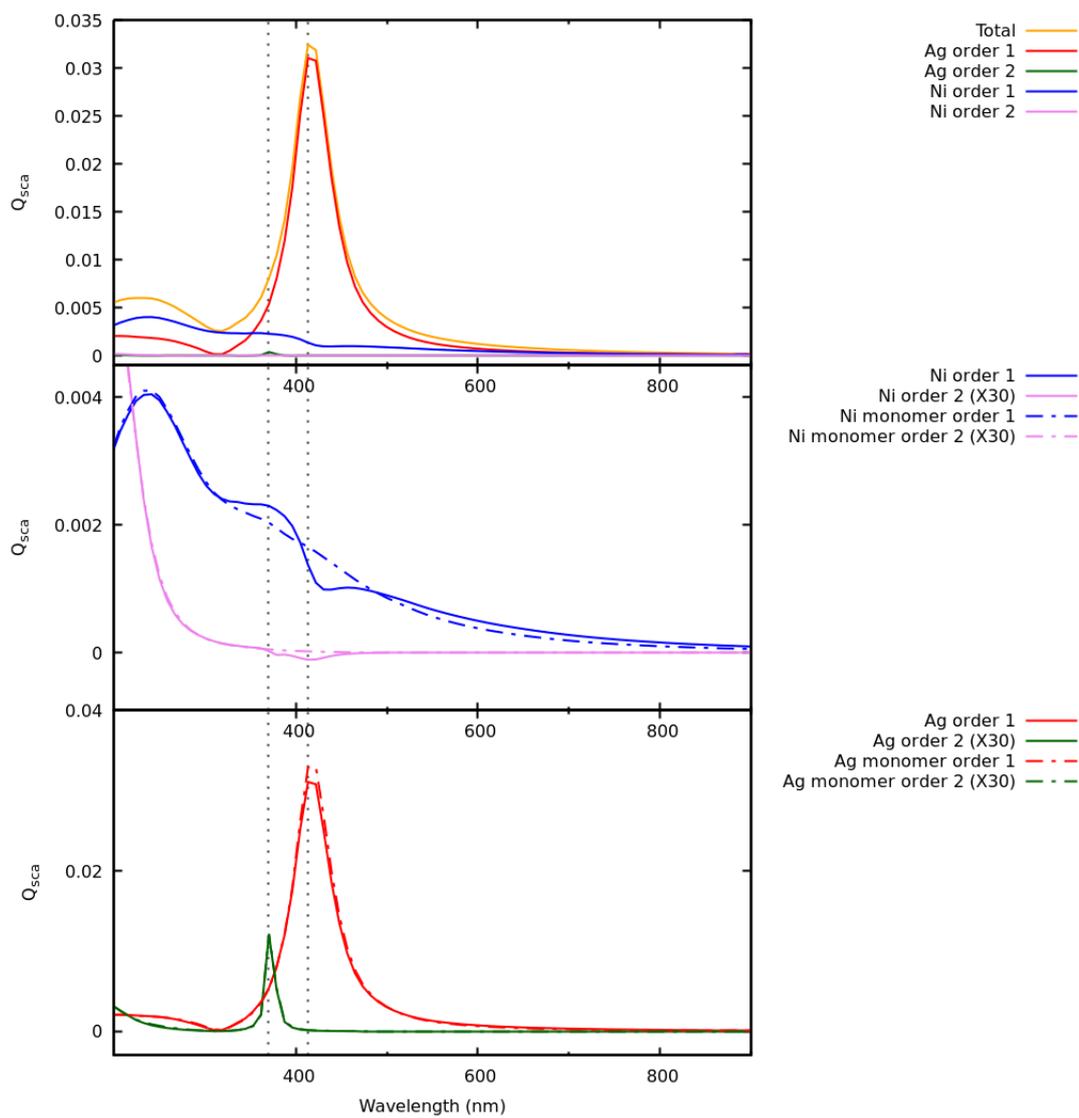


Figura C.14: Espectros de sección eficaz de dispersión para el dímero Ag-Ni a 125nm de separación

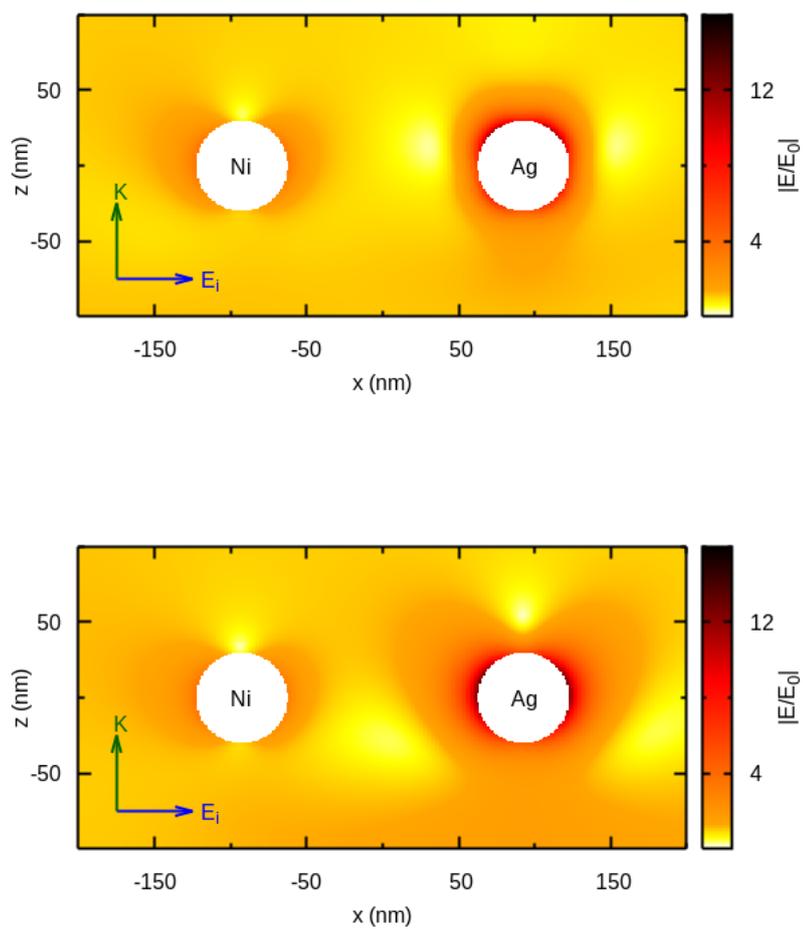


Figura C.15: Incrementos de campo cercano para el dímero Ag-Ni a 125 nm de separación y a distinta λ . **arriba:** $\lambda = 370\text{ nm}$. **abajo:** $\lambda = 413\text{ nm}$.

C.0.4. Oro-Hierro

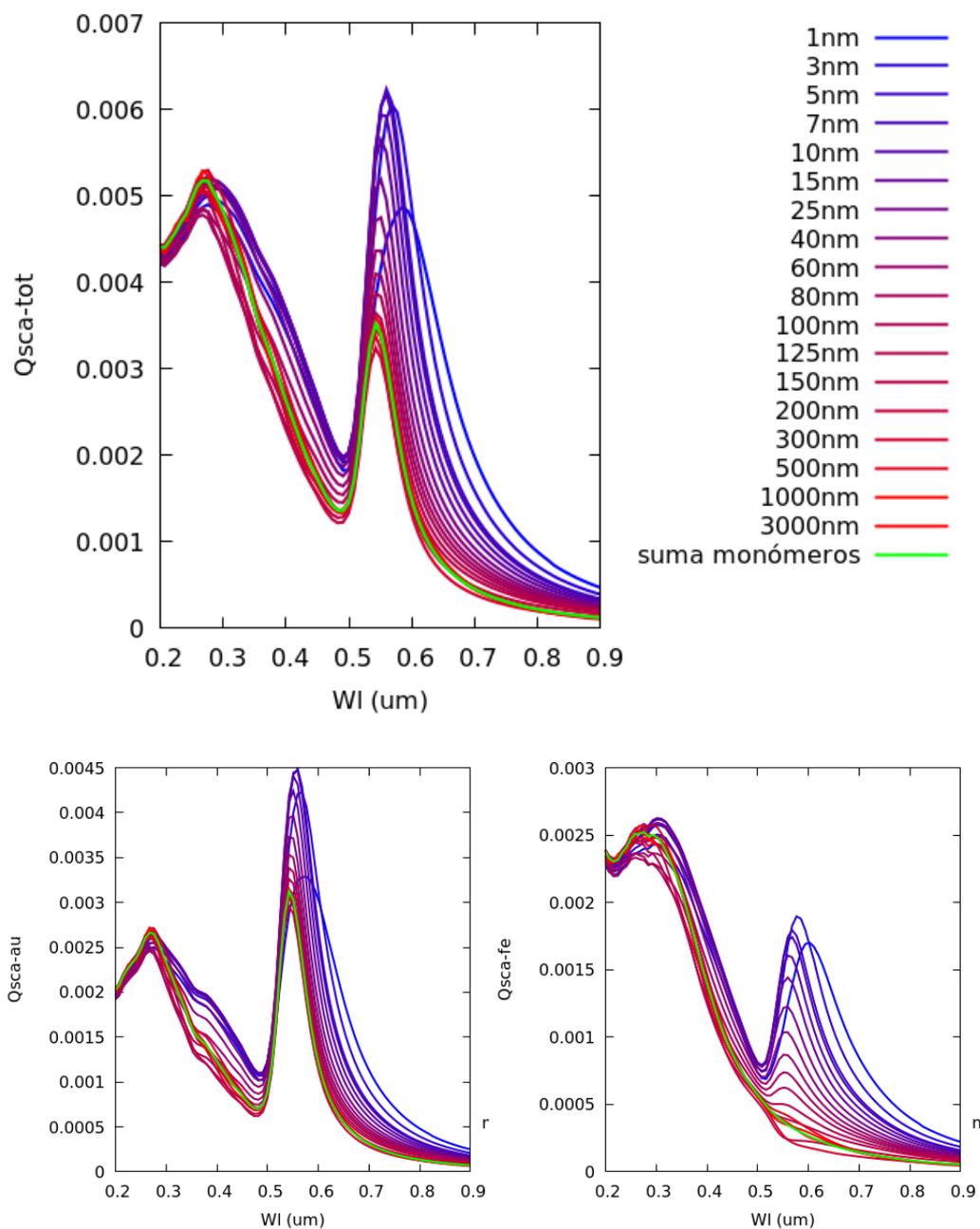


Figura C.16: Espectros de la sección eficaz de dispersión del dimero oro-hierro, en función de la separación. **arriba** espectro total, **abajo izq** contribución de la esfera de oro y **abajo der** contribución de la esfera de hierro

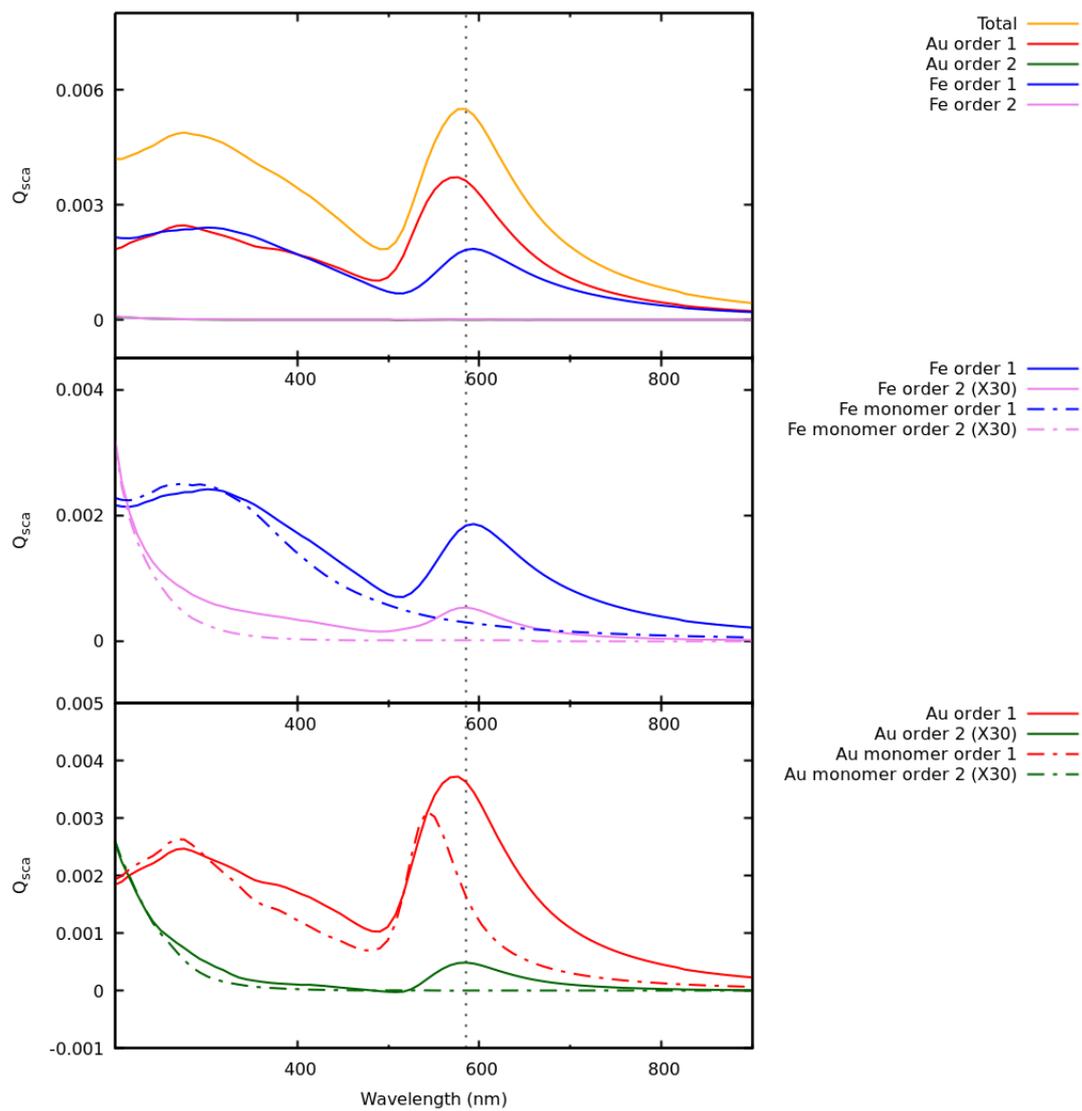


Figura C.17: Espectros de sección eficaz de dispersión para el dímero Au-Fe a 1nm de separación

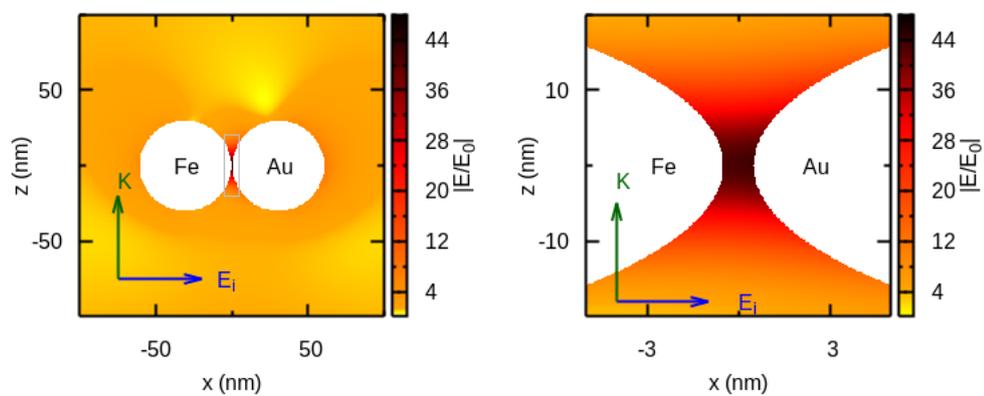


Figura C.18: Incrementos de campo cercano para el dímerno Ag-Co a 1 nm de separación y a $\lambda = 585\text{nm}$. El panel de la derecha muestra una ampliación del de la izquierda, en el área recuadrada.

C.0.5. Oro-Cobalto

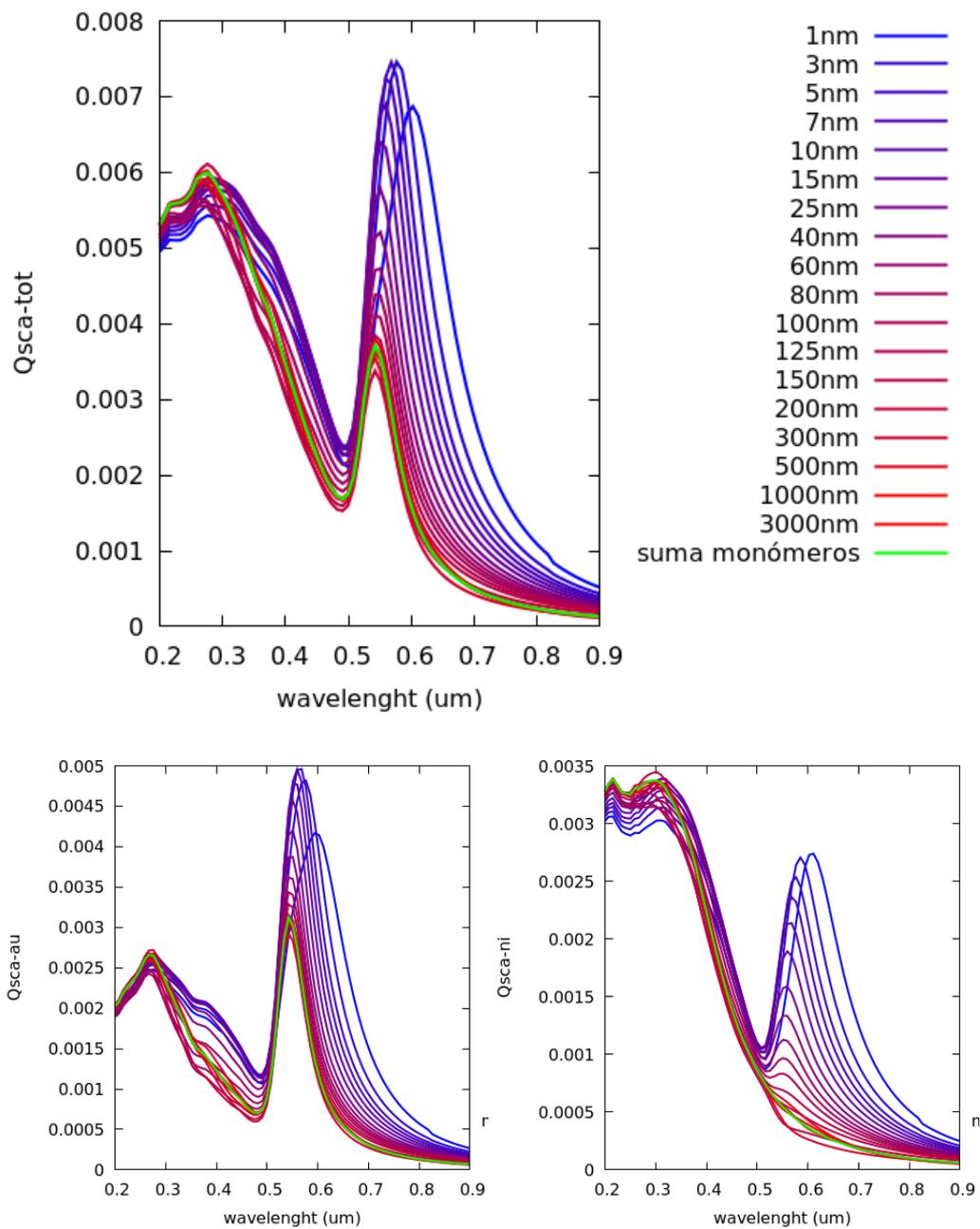


Figura C.19: Espectros de la sección eficaz de dispersión del dimero oro-cobalto, en función de la separación. **arriba** espectro total, **abajo izq** contribución de la esfera de oro y **abajo der** contribución de la esfera de cobalto

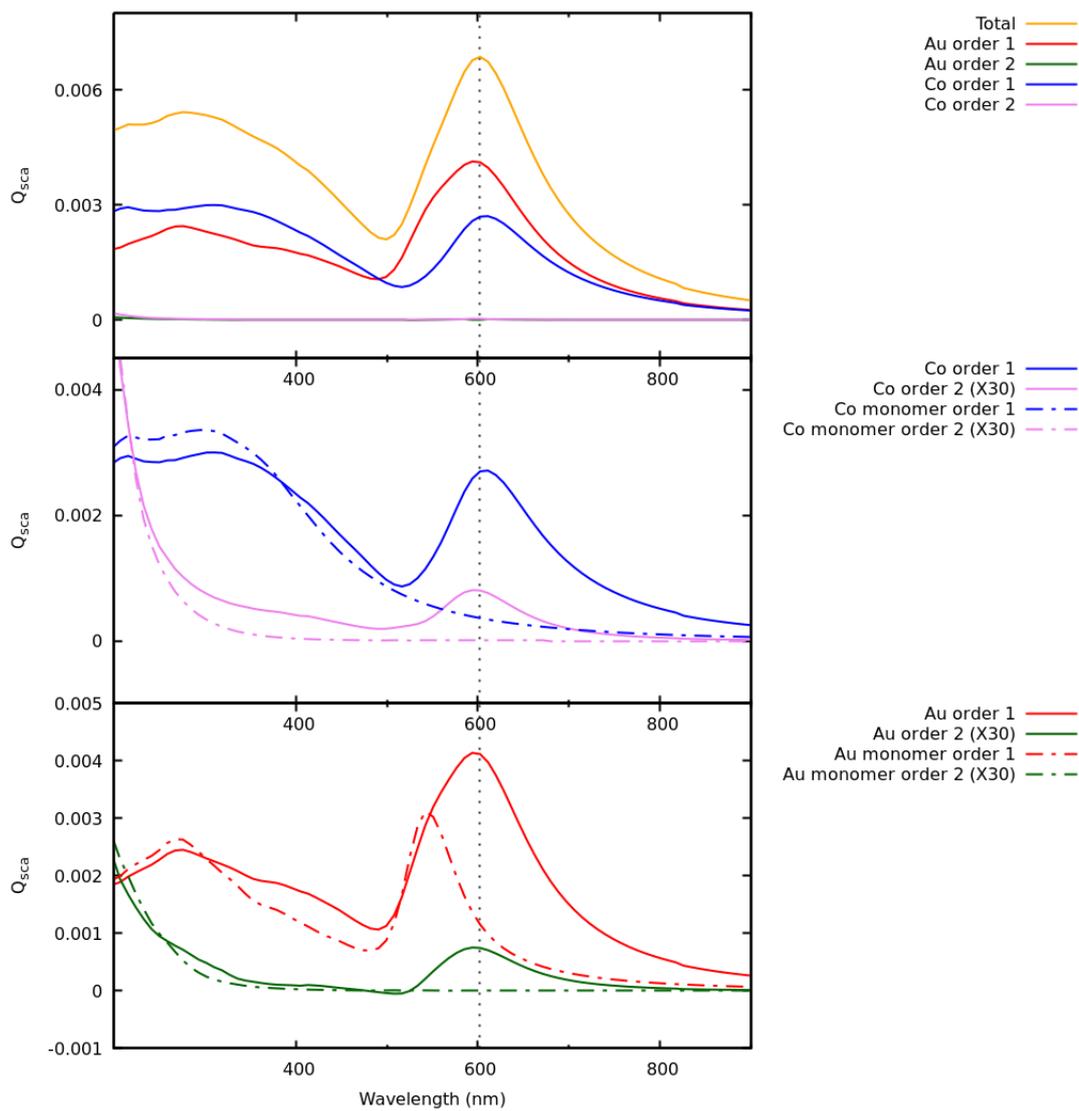


Figura C.20: Espectros de sección eficaz de dispersión para el dímero Au-Co a 1nm de separación

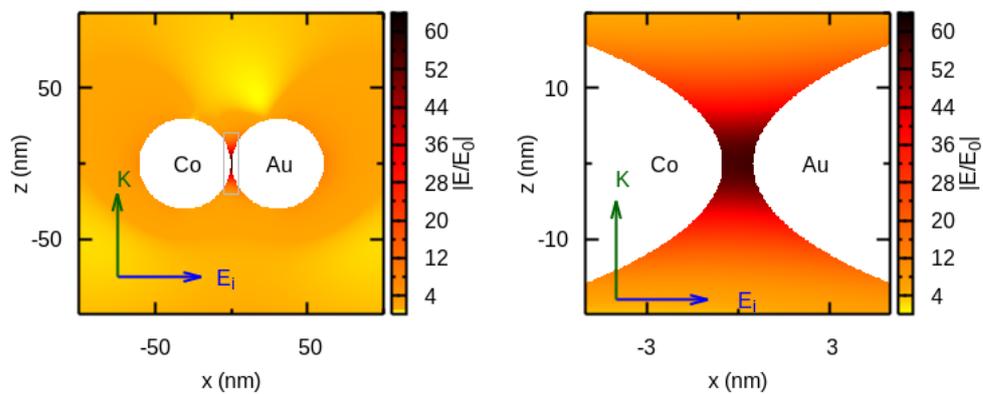


Figura C.21: Incrementos de campo cercano para el dímero Ag-Co a 1 nm de separación y a $\lambda = 602\text{nm}$. El panel de la derecha muestra una ampliación del de la izquierda, en el área recuadrada.

C.0.6. Oro-Níquel

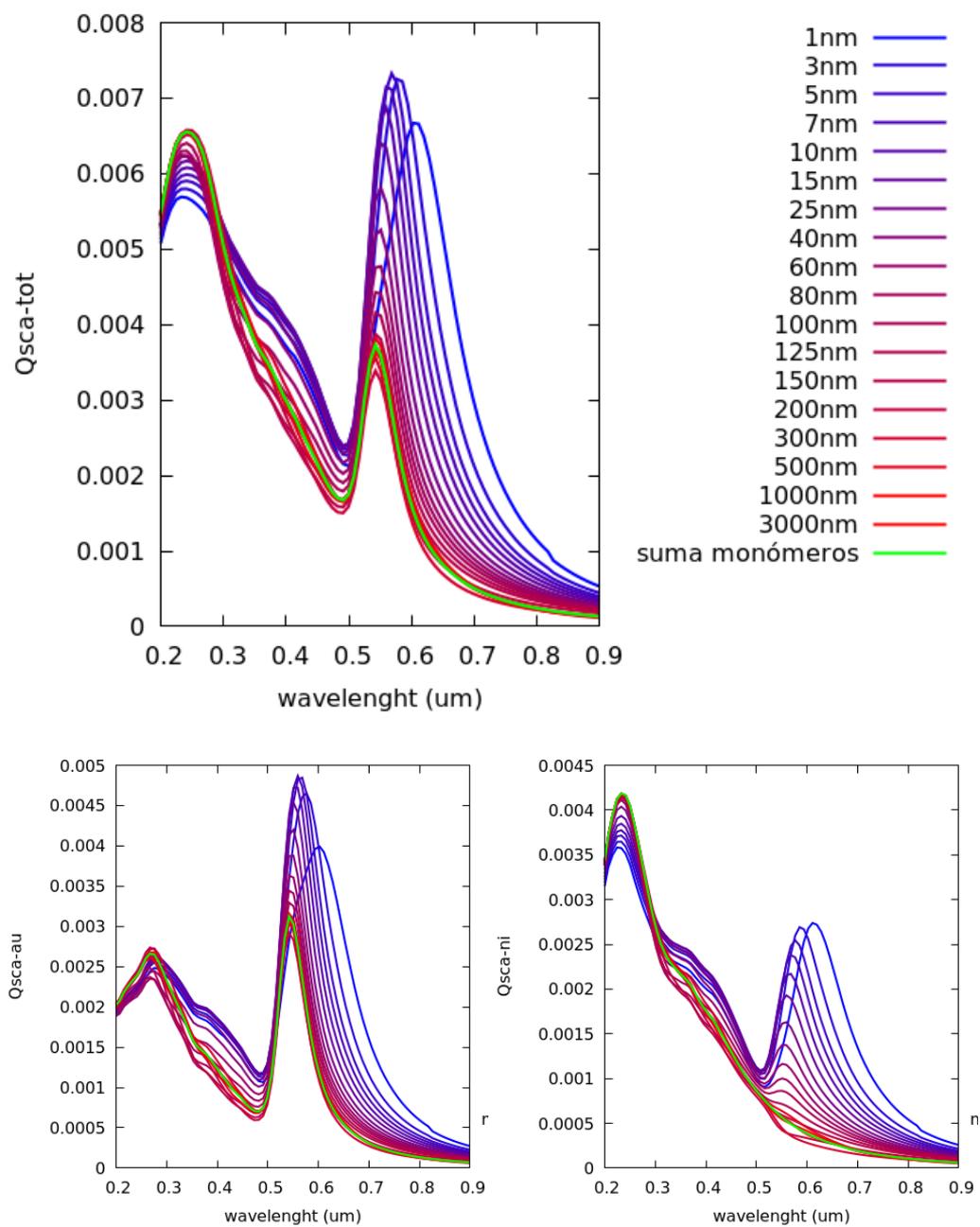


Figura C.22: Espectros de la sección eficaz de dispersión del dimero oro-níquel, en función de la separación. **arriba** espectro total, **abajo izq** contribución de la esfera de oro y **abajo der** contribución de la esfera de níquel

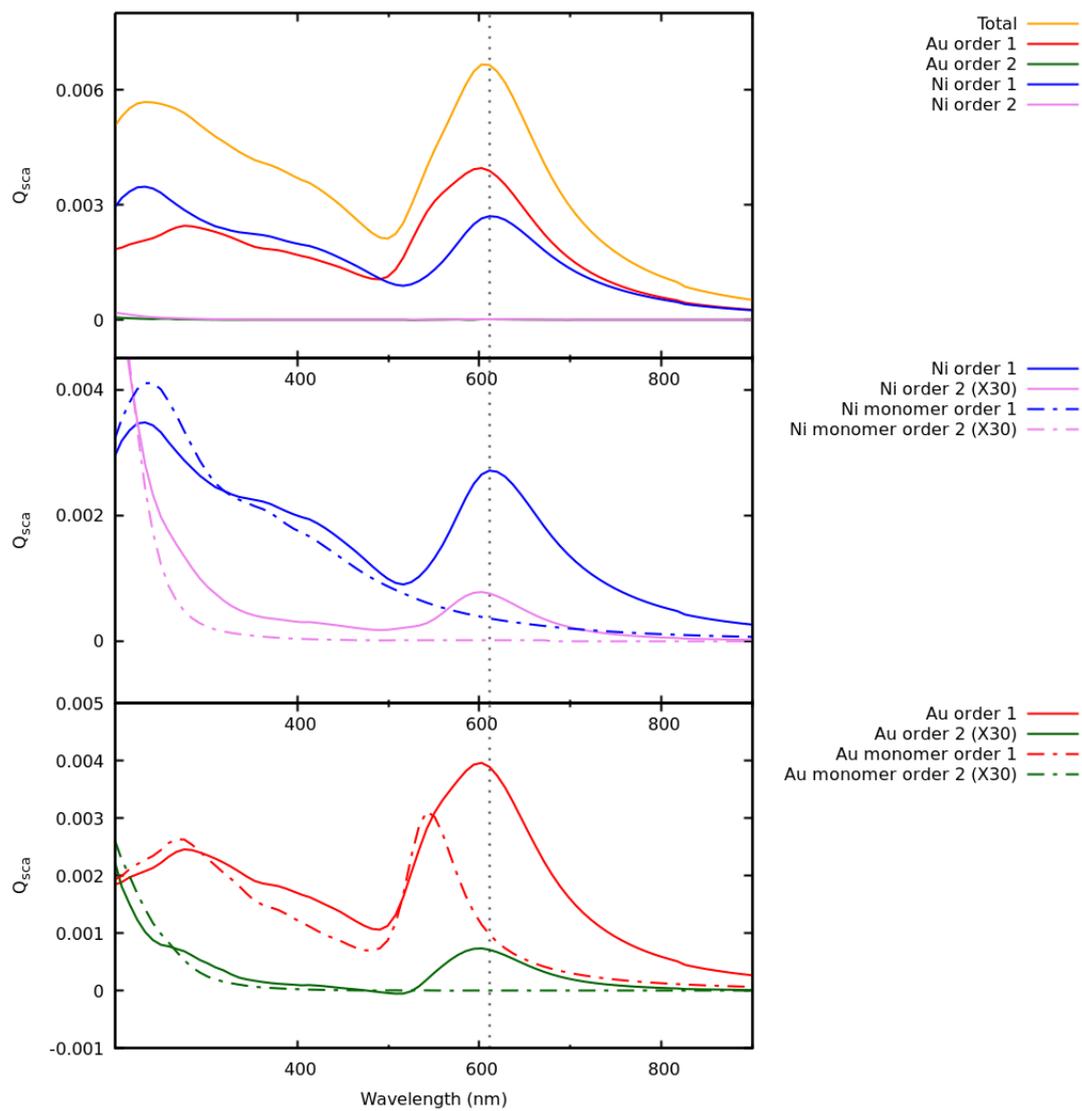


Figura C.23: Espectros de sección eficaz de dispersión para el dímero Au-Ni a 1nm de separación

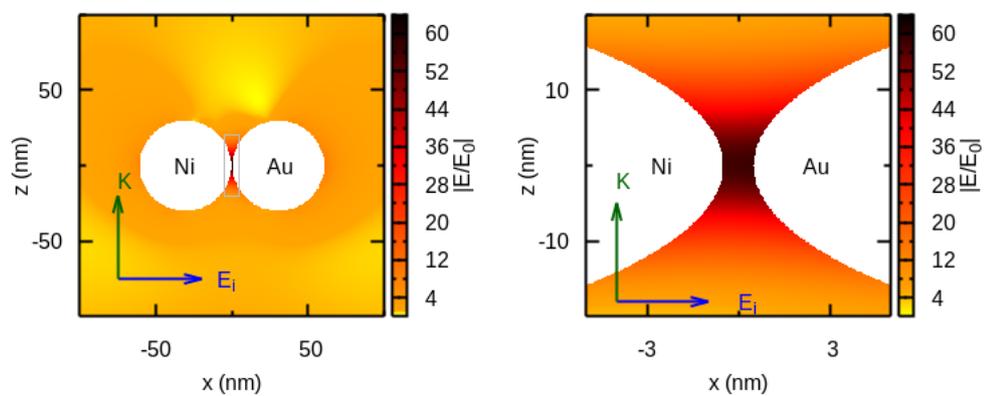


Figura C.24: Incrementos de campo cercano para el dímero Ag-Ni a 1 nm de separación y a $\lambda = 611\text{nm}$. El panel de la derecha muestra una ampliación del de la izquierda, en el área recuadrada.

