



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

RESPUESTA PLASMÓNICA DE PARTÍCULAS
ANIDADAS USANDO MEDIO EFECTIVO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

PRESENTA:

RAFAEL ALBERTO DÍAZ HERNÁNDEZ ROJAS

DIRECTOR DE TESIS:

DR. RAÚL PATRICIO ESQUIVEL SIRVENT



CIUDAD DE MÉXICO, MÉXICO

OCTUBRE, 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

1. Datos del Alumno

Díaz
Hernández Rojas
Rafael Alberto
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
307523222

2. Datos del tutor

Dr.
Raúl Patricio
Esquivel
Sirvent

3. Datos del Sinodal 1

Dr.
Julio Javier
Martinel
Benito

4. Datos del Sinodal 2

Dra.
Vicenta
Sánchez
Morales

5. Datos del Sinodal 3

Dr.
Alejandro
Reyes
Coronado

6. Datos del Sinodal 4

Dr.
Juan Carlos
Cheang
Wong

7. Datos del trabajo escrito

Respuesta plasmónica de partículas anidadas usando medio efectivo
159 p
2014

**Respuesta plasmónica de partículas
anidadas usando medio efectivo.**

por

Rafael Alberto Díaz Hernández Rojas

Tesis presentada para obtener el título de

Físico

en la

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Ciudad de México, México. Octubre, 2014

Agradecimientos

Uno (al menos yo) rara vez tiene la oportunidad *adecuada* de agradecer algo, y menos aún de dejarlo por escrito. Además es casi una ley de la naturaleza que una tesis es consultada principalmente con el fin de leer los Agradecimientos. Entonces, caros e innumerables lectores, agárrense que voy a explayarme, aprovechándome de la ocasión.

En primer lugar (a riesgo de perder mi herencia si no lo hiciera así), quiero agradecer a mis padres, Antonieta y Rafael, por haberme educado con un muy sutil balance de ejemplos y contraejemplos, que resultó en una idea más o menos bien definida de lo que quiero y lo que *ni por error* quiero ser. En segundo lugar (y para reafirmar mi herencia), ambos se merecen otro profundo agradecimiento, por haberme apoyado incondicionalmente en mi formación y dejarme claro que, a falta de un cuerpo y/o una cara de modelo o talento en el fútbol, lo más valioso que iba a encontrar en mi vida era mi educación. Igualmente, mi más sincera gratitud a mis abuelos, Roberto y Antonieta, por ser como unos padres de repuesto: igual de dedicados, de cariñosos y mucho más alcahuetes que los originales.

Siguiendo con el tono familia-muégano, también quiero darles las gracias a mis primos Emiliano y Constanza, a mi tía Claudia, a mi tía Lina y a todos mis otros tíos y primos, a quienes el laconismo que siempre me ha caracterizado, me impide mencionar. Una mención aparte, lo que explica su omisión hasta ahora, se merece mi Tío Roberto, quien no bien me vio con 12 años cumplidos, y tomando como base a Pink Floyd y un cuestionamiento infinito, empezó a fomentar en mí la curiosidad, la búsqueda de identidad y una genuina avidez por el conocimiento.

Aparte, gracias, neta, muchas gracias a mi muestreo empírico, arreglado aleatoriamente con ayuda de *Mathematica*:

{Pato, Andrea, Motita, Eve, Bego, Bofo, Tony, Karina}.

Cuya compañía es la mejor evidencia experimental de que la amistad existe. Y por supuesto al Ω -team, en especial a ti G., por enseñarme más que todos mis libros juntos.

Y pasando a entes más abstractos, le agradezco ampliamente a esta Universidad, que con sólo \$0.20 \pm aportaciones voluntarias, es capaz de formarnos en el apabullante mundo de la Física, con un bonus de carrera técnica en Vericuetos y Burocracia; formación de primer nivel en todos ámbitos, además. En este mismo sentido, también quiero agradecerle a la Dra. María de los Ángeles Ortiz, por sus clases sensacionales, por volver asequible la maquinaria de la ciencia y por haber extendido sus funciones hasta convertirse en consejera vocacional de alta calidad. Y por supuesto, a mi asesor, el Dr. Raúl Esquivel, con quien siempre ha sido muy agradable trabajar, y al resto de mis sinodales, primero, por darse a la tarea de leer y corregir esta tesis tan breve y concisa, y segundo, por ayudarme en este “artesanal” proceso de titulación.

Finalmente, no puedo dejar de agradecerle a mi infatigable y sumamente eficiente manager, asistente y corresponsal, cuya ayuda en cada uno de mis tropiezos no ha sido menor que en cada uno de mis logros, lo que por supuesto incluye acabar esta tesis.

Respuesta plasmónica de partículas anidadas usando medio efectivo.

por

Rafael Alberto Díaz Hernández Rojas

Resumen

En esta tesis se desarrolla un nuevo modelo de medio efectivo (EMT) denominado *homogeneización recursiva* para obtener la función dieléctrica efectiva, ε_{eff} , de varios tipos de nanopartículas (NP) anidadas. Este tipo de NP son sistemas que constan de un núcleo rodeado de uno o varios cascarones sucesivos de distintos materiales. El método de EMT propuesto consiste en ir aplicando una ecuación similar a la de Maxwell Garnett (MG), de manera recursiva, para obtener ε_{eff} del sistema completo. La ecuación que se utilizó se diferencia de la de MG porque deben tomarse en cuenta los factores de depolarización tanto de la inclusión como del medio envolvente. Consecuentemente, esta expresión es más simétrica que la de MG usual y la reproduce cuando se estudian sistemas esféricos, pues para ellos los factores de depolarización son siempre $1/3$.

De manera explícita: el modelo de homogeneización recursiva usa esta nueva ecuación para asociarle una permitividad efectiva, $\varepsilon_{\text{eff}_2}$, al núcleo y al primer cascarón. Posteriormente, se considera que ambos forman una partícula homogénea de esta permitividad y con las dimensiones (externas) del cascarón. Esta nueva partícula, a su vez, se toma como una inclusión del segundo cascarón y vuelve a aplicarse la ecuación para homogeneizarlos y así obtener otra partícula, de permitividad $\varepsilon_{\text{eff}_3}$, con las dimensiones de este segundo *shell*. Este proceso se repite hasta que se hayan contabilizado todas las capas que componen a la NP y se haya obtenido la función efectiva total del sistema, ε_{eff} .

Asimismo, se contrasta el modelo de homogeneización recursiva con otros esquemas de EMT, concluyendo que el primero es más adecuado para sistemas complicados, sobre todo cuando se tienen varios cascarones del mismo material; o que, en todo caso, generaliza el trabajo desarrollado por Chettiar y Engheta en [1]. La ventaja de este nuevo enfoque – particularmente de tomar los factores de depolarización tanto de la inclusión como del *host medium* – es que pueden reproducirse las expresiones *exactas* de la polarizabilidad de NP anidadas con un núcleo y sólo un cascarón, obtenidas en el régimen cuasiestático para geometrías esféricas y elipsoidales. Además de esto, el uso de homogeneización recursiva se justificó comparando las propiedades ópticas de varias NP anidadas con los datos publicados en la literatura, consiguiendo un buen ajuste con ellos; en especial, la posición de *todas* las resonancias fue siempre cercana a la reportada, la principal discrepancia estuvo en la intensidad de las mismas. Es importante aclarar que al tratar con sistemas esféricos, este nuevo modelo de EMT dio resultados consistentes con los publicados incluso

cuando se usó la Teoría de Mie (para una esfera homogénea), debido a que las dimensiones de las NP eran mayores al rango de validez del régimen cuasiestático. En cuanto a los sistemas elipsoidales, todos los cálculos se restringieron a sistemas pequeños, comparados con la longitud de onda, por la falta de una solución analítica cuando la partícula es arbitrariamente grande.

Como estas comparaciones arrojan buenos resultados, se propone extender el uso de homogeneización recursiva a sistemas para los que no existe una solución exacta, *e.g.* elipsoides *no* cofocales. Un caso particular de éstos – un sistema esfera-elipsoide – se analiza con cierto detalle. Para este tipo de NP no se afirma que este modelo de EMT reproduzca las propiedades ópticas reales, pero sí que las aproxime en buena medida, de modo que sirva como una guía y no sea necesario implementar métodos más elaborados a menos que se quieran refinar los valores obtenidos. Finalmente, se mencionan algunas de las limitaciones del modelo, todas ellas relacionadas con el tamaño de las partículas o el grosor de los cascarones.

Índice general

I ANTECEDENTES	1
1. Función Dieléctrica (ε) de Metales	2
1.1. Modelo Clásico para ε de Metales Nobles	2
1.2. Corrección por Tamaño Finito	8
2. Esparcimiento de Luz por Partículas y sus Propiedades Ópticas	13
2.1. Definición de Propiedades Ópticas	13
2.1.1. Cálculo de C_{sca} , C_{abs} y C_{ext}	15
2.1.2. Cálculo de la <i>Figure of Merit</i> (FOM)	16
2.2. Esparcimiento por Partículas Esféricas	18
2.2.1. Solución exacta: Teoría de Mie	18
Cálculo de las propiedades ópticas	26
2.2.2. Aproximación cuasiestática	29
2.3. Esparcimiento por Partículas Elipsoidales	33
2.3.1. Régimen cuasiestático	35
2.3.2. Elipsoides anidados	41
2.3.3. Partículas esferoidales	44
3. Plasmones de Bulto y Plasmones de Superficie	46
3.1. Plasmones de Volumen	48
3.2. Plasmones de Superficie	51

3.2.1.	Plasmones de superficie en interfaces planas	52
3.2.2.	Plasmones de superficie localizados y en nanopartículas	57
4.	Teoría de Medio Efectivo (EMT)	61
4.1.	Ecuación de Clausius–Mossotti	61
4.2.	Modelo de Maxwell Garnett	66
II	MÉTODO Y RESULTADOS	70
5.	Método de Homogeneización Recursiva: Un nuevo enfoque para calcular ϵ_{eff}	71
5.1.	Esquema de Maxwell Garnett <i>Modificado</i> : Homogeneización recursiva	72
5.2.	Permitividad Efectiva con Homogeneización Recursiva	79
5.2.1.	MNS ¹ de oro-sílice-oro	79
5.2.2.	MNS con varias bicapas de <i>Au-Ag</i>	82
5.2.3.	Elipsoide de Agua-Oro	86
5.3.	Sobre el Método de Homogeneización <i>Interna</i>	89
6.	Resultados con Sistemas Esféricos	94
6.1.	Comparación con Resultados Publicados	95
6.1.1.	CNS ²	95
CNS de agua oro	95	
CNS de sílice-oro	96	
CNS de sílice-plata	97	
6.1.2.	MNS	100
MNS de oro-sílice-oro	100	
MNS de plata-agua-plata	102	
MNS de agua-oro-plata	103	

¹ Siglas de *Multilayered Nano-shells*.

² Siglas de *Conventional Nano-shells*.

6.2. MNS con Varias Bicapas de <i>Au-Ag</i>	105
7. Resultados con Elipsoides	107
7.1. Comparación con la Solución Exacta para CNS	108
7.2. Otros Sistemas	112
7.2.1. CNS de sílice-plata	112
7.2.2. MNS de agua-oro-plata	115
8. Conclusiones	118
8.1. Limitaciones del Método	120
8.2. Trabajo a Futuro	122
III APÉNDICE	124
A. Procedimiento, Algoritmos y <i>Scripts</i> de <i>Mathematica</i>	125
A.1. Cálculos de ϵ_{eff}	125
A.1.1. Función dieléctrica del oro y de la plata	125
A.1.2. Corrección a ϵ por efectos de tamaño	128
A.1.3. <i>Script</i> de <i>Mathematica</i> para implementar la corrección de tamaño finito	131
Corrección a esferas	131
Corrección a elipsoides	133
A.1.4. <i>Script</i> de <i>Mathematica</i> para calcular ϵ_{eff}	134
A.2. Propiedades Ópticas	136
A.2.1. <i>Scripts</i> de <i>Mathematica</i> para calcular las propiedades ópticas de esferas	137
A.2.2. <i>Scripts</i> de <i>Mathematica</i> para calcular las propiedades ópticas de elipsoides	139
Bibliografía	144

Parte I

ANTECEDENTES

Capítulo 1

Función Dieléctrica (ε) de Metales

El proyecto que se desarrolló como Tesis consistió principalmente en aplicar teoría de medio efectivo (EMT, por sus siglas en inglés) para describir las propiedades ópticas de nanopartículas anidadas compuestas por varias capas de distintos materiales; en particular, se estudiaron las eficiencias y secciones de absorción, esparcimiento¹ y extinción, definidas en el Capítulo 2. Antes de estudiar las propiedades ópticas de los materiales, es necesario comenzar por determinar la respuesta de un cuerpo a un campo eléctrico externo, \mathbf{E} .

1.1. Modelo Clásico para ε de Metales Nobles

Sabemos que todos los cuerpos están formados por moléculas y éstas a su vez por átomos, los cuales contienen un núcleo, cargado positivamente, y una nube electrónica, de carga negativa. Entonces, dadas estas cargas intrínsecas en todos los materiales, es de esperarse que éstos reaccionen de alguna forma cuando hay algún campo electromagnético en sus alrededores. Asumiendo que sólo haya un campo eléctrico, una manera de describir esa respuesta es mediante la *permitividad* o *función dieléctrica* del material, ε . El caso de mayor interés, desde el punto de vista conceptual y de aplicaciones, es cuando el campo

¹ Se usa “esparcimiento” como la traducción de “scattering”.

eléctrico, \mathbf{E} , no es estático, sino que oscila con cierta frecuencia ω . Más aún, como un campo oscilante no es sino una onda electromagnética, realmente lo que ε describe es la respuesta de un material a la luz que incide sobre él², siempre y cuando la permeabilidad del material, μ , sea despreciable, condición que se asumirá a lo largo de todo este trabajo.

Una de las maneras básicas de modelar o predecir el comportamiento de un material cuando un campo eléctrico actúa en él, es suponer que se forman pequeños dipolos en todas las moléculas debido al desplazamiento de las nubes electrónicas respecto a su posición de equilibrio. Estos dipolos a su vez producirán una polarización en el medio, \mathbf{P} , y es justamente usando este último campo vectorial como puede encontrarse una expresión para ε . Recordando la definición del vector de desplazamiento eléctrico, \mathbf{D} ,

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$$

y asumiendo que el material es lineal, con una permitividad (relativa) $\tilde{\varepsilon}$, se tiene $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon} \mathbf{E}$. Igualando estas dos expresiones para \mathbf{D} se llega a que $\varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon} \mathbf{E}$, de donde

$$\tilde{\varepsilon} = 1 + \frac{|\mathbf{P}|}{\varepsilon_0 |\mathbf{E}|}. \quad (1.1)$$

Ahora, la polarización se define como el momento dipolar por unidad de volumen; *i.e.* $\mathbf{P} = N \mathbf{p}$, con \mathbf{p} el momento dipolar generado por el campo eléctrico en cada una de las moléculas y N el número de ellos por unidad de volumen. Luego, en términos del desplazamiento, \mathbf{x} , de la nube electrónica, $\mathbf{p} = q \mathbf{x}$. Por lo tanto, lo único que se requiere para encontrar ε es expresar \mathbf{x} en términos del campo eléctrico incidente y parámetros propios del material, como “qué tan difícil es desplazar a los electrones” o ya que están en movimiento, “qué impide que se sigan moviendo”.

Desde un punto de vista clásico, podríamos tratar a los electrones como partículas puntuales, con posición bien definida y sujetos a varias fuerzas. Para empezar, habría

² Con esto en mente, quizá el nombre más adecuado sea el de “función dieléctrica”, pues como se verá más adelante, ε en efecto depende de la frecuencia de \mathbf{E} .

un término de forzamiento que es justamente el campo eléctrico (oscilante) que produce su desplazamiento, $\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$; luego, si los electrones sólo se desplazan una distancia muy pequeña (comparada con las dimensiones moleculares) respecto a su posición de equilibrio, podemos escribir la fuerza restitutiva – “qué tan difícil es desplazarlos” – como la de un oscilador armónico de frecuencia natural ω_0 ; finalmente, podemos asumir que hay cierto amortiguamiento, oponiéndose al movimiento, que por simplicidad se asume proporcional a la velocidad, con $m\gamma$ el factor de proporcionalidad. Entonces, la ecuación de movimiento será

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -m\omega_0^2 x - m\gamma \frac{dx}{dt} + qE_0 e^{-i\omega t}. \quad (1.2)$$

(1.2) no es sino una ecuación diferencial de segundo orden con coeficientes constantes, por lo que una función de la forma $x(t) = x_0 e^{i\omega t}$ será una solución siempre y cuando la amplitud del desplazamiento, x_0 , cumpla con ciertos requisitos. En este caso, al sustituir la solución propuesta se encuentra que

$$x_0 = \frac{q/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} E_0$$

es la condición sobre esta amplitud.

Sustituyendo en la ecuación para la polarización, $\mathbf{P} = N\mathbf{p} = Nq\mathbf{x}$, se obtiene que

$$\mathbf{P} = \frac{Nq^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \mathbf{E},$$

y por lo tanto, reemplazando \mathbf{P} con esta ecuación en (1.1) se obtiene que la función dieléctrica, con las unidades del Sistema Internacional, es

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{inter}}(\omega) &= \varepsilon_0 \left(1 + \frac{\tilde{\omega}_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right) \\ &= \varepsilon_0 \left(1 + \frac{\tilde{\omega}_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} + i \frac{\tilde{\omega}_p^2\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \right), \end{aligned} \quad (1.3)$$

donde

$$\tilde{\omega}_p^2 = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \quad (1.4)$$

es una frecuencia característica de oscilación de la nube electrónica. Hay que notar que para llegar a esta ecuación se asumió que las cargas desplazadas son electrones, y por ende, $q = e$. Ahora, como se asumió que los electrones están ligados a los sitios de carga positiva, no puede afirmarse que la ecuación anterior describa adecuadamente el comportamiento de electrones libres. Por esto, a la expresión para ϵ dada por (1.3) se le conoce como la contribución de *interbanda*³: es la aportación de los electrones que pueden moverse con relativa facilidad alrededor de su posición de equilibrio, pero a pesar de la presencia del campo externo, permanecen ligados. Desde un punto de vista más riguroso, teniendo en mente la teoría de bandas de estado sólido, ϵ_{inter} representa las transiciones de los electrones de bandas llenas a bandas (semi) vacías. La separación energética entre estas dos bandas es el origen de la fuerza restitutiva mencionada anteriormente [2].

Por otro lado, sabemos que varios de los electrones en un metal –ciertamente una cantidad suficiente como para influir considerablemente en casi todas las propiedades macroscópicas como conductividad térmica, eléctrica, calor específico, etc.– están prácticamente libres y consecuentemente, debe hallarse otra expresión para calcular su contribución a la permitividad. Esto resulta fácil si se asume que para éstos no hay fuerza restitutiva y por lo tanto, la ecuación análoga a la Ec. (1.2) es

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -m\Gamma \frac{dx}{dt} + qE_0 e^{-i\omega t}. \quad (1.5)$$

En este caso, se asume una fuerza de amortiguamiento diferente, con un factor de proporcionalidad Γ , pues no hay una razón *a priori* para que la “fricción” que experimenten ambas clases de electrones sea la misma. Resolviendo la ecuación diferencial anterior, proponiendo igualmente una solución de tipo exponencial, y luego sustituyendo en (1.1)

³ Lo que justifica el nombre que se le dio a ϵ en la ecuación (1.3)

se obtiene

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\text{Drude}}(\omega) &= \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \right) \\ &= \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\Gamma\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \right).\end{aligned}\tag{1.6}$$

En esta última ecuación, también conocida como “Modelo de Drude” para la permitividad,

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{m\varepsilon_0},\tag{1.7}$$

es la frecuencia de oscilación característica de los electrones libres. Dado que en general hay un número distinto de electrones libres y ligados, $N \neq n$, y por lo tanto $\tilde{\omega}_p \neq \omega_p$. Además, de acuerdo con la teoría de Sommerfeld, el movimiento de los electrones en un material puede describirse mejor asumiendo que poseen una masa *efectiva*, m^* , y ésta no necesariamente será igual para $\varepsilon_{\text{inter}}$ y $\varepsilon_{\text{Drude}}$, lo que reafirma que la frecuencia de plasma de estos dos tipos de electrones no es la misma, en general.

Con lo expuesto hasta ahora, la permitividad de un material puede modelarse sumando ambas contribuciones:

$$\varepsilon_{\text{Total}}(\omega) = \varepsilon_{\text{Drude}} + \varepsilon_{\text{inter}}.\tag{1.8}$$

Un modelo que intente reproducir completamente la permitividad real de un material, deberá considerar que, en general, hay varias bandas de valencia. Entonces, tendría que hacerse un análisis similar al anterior para cada una de estas bandas. Sin embargo, en ocasiones no es necesario hacer una descripción tan detallada, sino que puede encontrarse $\varepsilon_{\text{Total}}$ al ajustarse los parámetros como $\tilde{\omega}_p$, ω_0 , γ , etc. de acuerdo a datos experimentales y posteriormente sumando una contribución ε_∞ a la expresión resultante. ε_∞ justamente está relacionado con las contribuciones del tipo $\varepsilon_{\text{inter}}$ no contabilizadas de manera precisa [3]. Entonces, la permitividad se toma como

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{Total}} + \varepsilon_\infty\tag{1.9}$$

Por ejemplo, en la Fig. 1.1, se muestra una comparación entre la permitividad del oro,

obtenida con (1.9) y los datos experimentales de *Johnson y Christy*, Ref. [4]. Como parámetros se usaron

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}_p &= 2.96 \text{ eV}; & \omega_p &= 9.08 \text{ eV}; & \omega_0 &= 2.76 \text{ eV}; \\ \gamma &= 0.59 \text{ eV}; & \Gamma &= 0.07 \text{ eV}; & \varepsilon_\infty &= 6, \end{aligned}$$

según la Ref. [3]⁴, y se graficó la función dieléctrica en términos de λ .

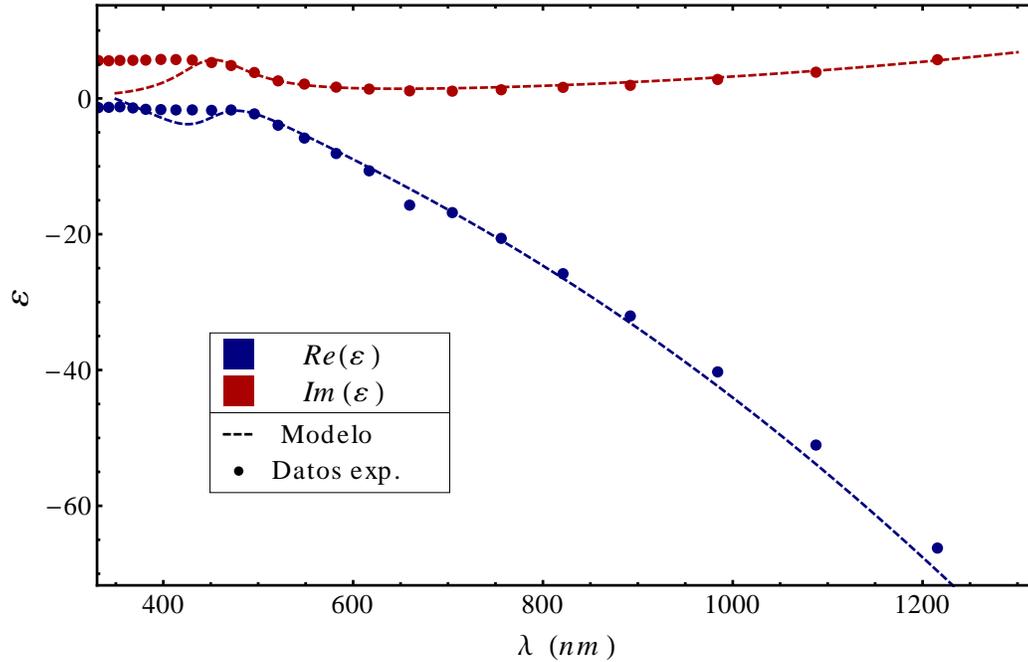


Figura 1.1: Comparación del modelo de $\varepsilon(\lambda)$ según la ecuación (1.9) con los datos experimentales reportados en Johnson y Christy [4] para el oro.

En la Figura 1.1 puede apreciarse que la expresión analítica de ε se ajusta en casi todo el intervalo mostrado, pero que tiene discrepancias apreciables para $\lambda \lesssim 500 \text{ nm}$, lo que corresponde a la región de alta energía en el rango visible del espectro y la región UV. Esto se debe a que para energías mayores, el resto de las contribuciones del tipo $\varepsilon_{\text{inter}}$ no pueden aproximarse con la constante ε_∞ , por lo que a la expresión considerada, debería añadirse otro término de la forma de (1.3), con distintos parámetros.

⁴El factor de conversión entre eV y Hz es $1\text{eV} = 2.418 \times 10^{14} \text{ Hz}$

1.2. Corrección por Tamaño Finito

En este punto, conviene resaltar que el modelo anterior, en ningún momento contempló los efectos de tamaño finito de la muestra⁵. Éstos se hacen apreciables cuando las dimensiones del cuerpo en cuestión son comparables o menores que la trayectoria libre media de los electrones. Cuando éste es el caso, la principal fuente de esparcimiento son las colisiones que los electrones sufren con las *paredes* o *superficies* del material y no entre ellos mismos. Este efecto entra en el modelo anterior mediante una modificación al factor Γ de (1.6). Esta corrección (de tamaño finito) tuvo que tomarse en cuenta en los cálculos desarrollados en este trabajo, pues se estudiaron partículas cuyas dimensiones no exceden las decenas de nm . De hecho, una vez que se tomó en cuenta este efecto, los resultados obtenidos reproducían mejor los reportados en la literatura.

El esparcimiento en la superficie tiene un efecto más relevante en la contribución de los electrones libres a ε , lo cual podría esperarse intuitivamente, pues los asociados a $\varepsilon_{\text{inter}}$ difícilmente pueden desplazarse una distancia suficiente para que les permita llegar a los bordes del material. Esto quiere decir que la corrección debe hacerse en el factor Γ de $\varepsilon_{\text{Drude}}$, que es justamente el que simula el amortiguamiento o colisiones de los electrones. Usualmente, esto se hace mediante la sustitución

$$\Gamma \rightarrow \Gamma + \Gamma'(L),$$

donde $\Gamma'(L)$ es un término de esparcimiento extra que depende de alguna longitud característica, L , de la partícula en cuestión.

Si se tratara de modelar la permitividad de los materiales usando los dos tipos de contribuciones a ε , bastaría hacer esta sustitución en (1.6). Sin embargo, la cuestión realmente es cómo incluir esta corrección cuando se tienen los valores *experimentales* de la función dieléctrica, tal y como se reportan en [4] o [5]. Esta dificultad puede resolverse,

⁵ Es decir, este modelo sólo sirve para describir la permitividad *de bullo*. Hay que aclarar que los datos de Ref. [4] se tomaron para muestras macroscópicas, lo que explica el ajuste tan cercano de la Fig. 1.1.

de manera aproximada pero con muy buenos resultados ^[2], si se asume que los valores experimentales de la permitividad *de bulto*, ε_{exp} , pueden modelarse usando la Ec. (1.8). De esta manera puede “aislarse” la parte de la función dieléctrica que es necesario modificar para incluir los efectos de tamaño finito. Bajo esta suposición, la contribución de los electrones libres o de Drude estaría dada por

$$\varepsilon_{\text{Drude}} = \varepsilon_{\text{exp}} - \varepsilon_{\text{inter}}.$$

Y a su vez esta expresión debería de ser igual a la Ecuación (1.6), que se obtuvo con el modelo clásico en la sección anterior. Entonces, dado que $\varepsilon_{\text{inter}}$ *no* depende del tamaño de las partículas, por las razones expresadas más arriba, si se resta un término de la forma de (1.6) y se suma uno análogo, pero con la corrección en Γ , puede obtenerse una función dieléctrica que refleje la influencia de las dimensiones de la partícula. Esto es, si se asume que la versión “corregida” de $\varepsilon_{\text{Drude}}$ es⁶

$$\varepsilon'_{\text{Drude}} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega[\omega + i\Gamma + i\Gamma'(L)]}, \quad (1.10)$$

entonces la función dieléctrica con la corrección por efecto de tamaño, ε_{cor} , es ^[2]

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{cor}}(\omega) &= \varepsilon_{\text{exp}} - \varepsilon_{\text{Drude}} + \varepsilon'_{\text{Drude}} \\ &= \varepsilon_{\text{exp}} - \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)}\right) + \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega[\omega + i\Gamma + i\Gamma'(L)]}\right). \end{aligned} \quad (1.11)$$

Por otro lado, la manera más común de calcular el término $\Gamma'(L)$ es suponer que será inversamente proporcional al tiempo promedio de colisión, τ . Y que éste, por su parte, no es sino la distancia característica L entre la velocidad de Fermi del metal, v_F . En otras palabras,

$$\Gamma'(L) = A \frac{v_F}{L}, \quad (1.12)$$

⁶ A partir de ahora, se tomará $\varepsilon_0 = 1$ para usar una notación igual a la de las referencias [2, 6]. Esto es equivalente a decir que lo que se está modelando son las permitividades *relativas*.

con A una constante de proporcionalidad. De este modo, el problema se traduce en encontrar un método para estimar L , pues A es un parámetro ajustable cuyo valor se asume cercano a 1 [6]. Sobre esta cuestión existen varios enfoques, tanto semiclásicos como cuánticos, que resaltan algunos factores e ignoran otros, dependiendo de la característica que se requiera estudiar y qué suposiciones se hagan sobre el tipo de colisiones y trayectorias que describen los electrones.

Uno de los modelos más exitosos para calcular L es suponer que los electrones sufren colisiones elásticas con la superficie de la partícula y por lo tanto su movimiento puede estudiarse como un billar. El procedimiento usual es promediar todas las posibles trayectorias que atraviesen de extremo a extremo –o cuerdas– una partícula de geometría arbitraria. Esto puede hacerse bajo perspectivas tanto clásicas o cuánticas, sin embargo, en este último caso, resulta bastante complicado definir una “cuerda promedio“ para formas complicadas. De hecho, desde el punto de vista cuántico no está claro cómo tratar este problema, aunque en [6] se describe un método basado en *probabilidad geométrica*, que al parecer ayuda a resolver varias dificultades.

Más aún, las expresiones de la Ref. [6] son las que con más frecuencia se utilizan para evaluar L tanto en geometrías esféricas como de cascarones esféricos. Respecto a este punto, se acostumbra que al tratar con esferas la forma correcta de calcular L es

$$L_{esf} = 4\frac{V}{S} = \frac{4}{3}R, \quad (1.13)$$

donde R , S y V son el radio, la superficie y volumen de la esfera, respectivamente. Este resultado, clásico, es consistente dentro de cierto margen de error, con lo que se obtiene con un tratamiento cuántico: $L = 1.16R$ o $L = 1.33R$ [6], dependiendo de si se supone que el *scattering* es isotrópico o difusivo. Por otro lado, los mismos autores sugieren que para un cascarón esférico, de radio interno r_i y radio externo r_e , la distancia efectiva o característica puede calcularse mediante la ecuación

$$L_{shell} = \frac{4(r_e^3 - r_i^3)}{3(r_e^2 + r_i^2)}. \quad (1.14)$$

Se decidió usar esta misma expresión en este trabajo dado que en varias de las fuentes consultadas [6–10] se especifica que esta es la ecuación que se usa para determinar L al tratar con cascarones. Sólo por completez se menciona que existen varias posibles expresiones para L_{shell} , por ejemplo en [11] se presentan una serie de fórmulas para esta cantidad, todas ellas usando distintos modelos de esparcimiento. Su régimen de aplicabilidad depende del grosor del cascarón con el que se trabaje, aunque para cascarones delgados todas dan aproximadamente el resultado de (1.14). A su vez, en [12] se deriva otra expresión para L_{shell} que también se verifica experimentalmente.

Para futuras referencias conviene reescribir la Ecuación (1.11) sustituyendo Γ' por (1.12). Haciendo esto se obtiene que la función dieléctrica corregida resulta ser

$$\varepsilon_{\text{corr}}(\omega) = \varepsilon_{\text{exp}}(\omega) + \frac{iA\omega_p^2 v_F}{L\omega(\omega + i\Gamma)^2 + iAv_F\omega(\omega + i\Gamma)}. \quad (1.15)$$

Para aplicarla es necesario conocer los valores de ω_p , v_F , etc. Éstos se encuentran reportados en varias fuentes [7, 13] y compilados en [14]. Por otro lado, para el factor A no existe alguna guía clara para definirlo; influye en el ancho e intensidad de las resonancias en las propiedades ópticas de las partículas, aunque nunca afecta su posición. Esto motivó a que su valor se ajustara de tal modo que los cálculos realizados se aproximaran mejor a los reportados en la literatura. Una vez que se encontró tal valor tanto para el oro como la plata, éste se dejó fijo y se usó en los cálculos sucesivos.

Un estudio detallado de la importancia de estos efectos de tamaño en la función dieléctrica de los metales, puede consultarse la Referencia [7], donde se hace un análisis cuidadoso de la influencia de cómo los efectos de esparcimiento en la superficie son significativos al estimar diferentes propiedades ópticas de nanopartículas. En este trabajo se estudian los efectos de tamaño para metales como plata, oro, aluminio, sodio y potasio en configuraciones de nanoesferas o de *nanoshells* (un núcleo esférico recubierto por un cascarón de otro material). También se muestra cómo la resonancia plasmónica (ver el Capítulo 3) de las diferentes partículas ocurre en valores de λ distintos, y *con diferente*

intensidad, al incluir o no la corrección por efectos de tamaño en ε de los diversos metales.

Capítulo 2

Esparcimiento¹ de Luz por Partículas y sus Propiedades Ópticas

2.1. Definición de Propiedades Ópticas

La experiencia nos dice que, en tanto no se tenga radiación ionizante, la manera en la que la luz interactúa con la materia sobre la que incide es mediante los fenómenos de *absorción* y *esparcimiento*. Ambos fenómenos pueden englobarse en lo que se conoce como *extinción*, que no es sino una medida de qué cantidad de la luz incidente se ha “perdido” después de haber iluminado un medio o partícula; esta “pérdida” se asocia tanto al esparcimiento como a la absorción.

Estos fenómenos pueden cuantificarse usando las eficiencias de absorción, Q_{abs} , y esparcimiento, Q_{sca} , definidas más adelante. Su suma será la eficiencia de extinción, Q_{ext} :

$$Q_{ext} = Q_{sca} + Q_{abs}. \quad (2.1)$$

Otras magnitudes de utilidad son las *Secciones* de absorción, esparcimiento y extin-

¹En este trabajo se traduce “*scattering*” como “esparcimiento”, reservando el término “dispersión” para relaciones entre los vectores de onda y la frecuencia de algún tipo de oscilación.

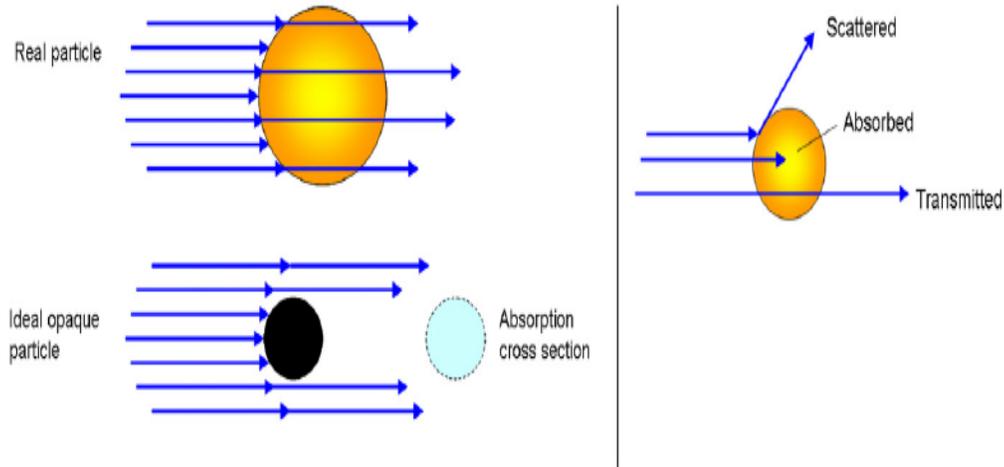


Figura 2.1: Ilustración de los distintos tipos de interacción de la luz con una partícula y representación geométrica de la sección absorción, C_{ext} . Imagen tomada de [16].

ción (C_{abs} , C_{sca} , C_{ext}) que se obtienen simplemente multiplicando la eficiencia correspondiente por el área transversal de la partícula. Por ejemplo, para una nanopartícula esférica de radio a , cualquiera de las secciones mencionadas puede calcularse a partir de la eficiencia correspondiente, mediante [15]

$$C_f = \pi a^2 Q_f; \quad f = \text{abs, sca, ext.}$$

Es importante mencionar que, a pesar de que Q_{abs} , etc. se denominan “eficiencias” no debe suponerse que serán menores a 1. De hecho, como se mostrará en los Capítulos 6 y 7, generalmente son mayores a este valor. Una consecuencia directa es que las secciones C_{abs} , etc. pueden ser mayores que la sección transversal de la partícula en cuestión. En la Fig. 2.1 se describen los fenómenos mencionados y en la parte izquierda se ilustra geoméricamente el significado de C_{abs} .

En este trabajo, por propiedades ópticas se entiende cualquiera de las eficiencias y/o secciones de absorción, esparcimiento y extinción. Las ecuaciones para calcularlas en partículas esféricas y elipsoidales se presentan en lo que resta del capítulo, además de establecer ciertos criterios para cuando puede obtenerse su valor de manera aproximada

y más sencilla.

2.1.1. Cálculo de C_{sca} , C_{abs} y C_{ext}

Con el fin hacer las ecuaciones más tratables, se recurrirá a la representación compleja de los campos eléctrico (\mathbf{E}) y magnético (\mathbf{H}) asociados a una onda plana monocromática que oscila con frecuencia ω . Este tipo de ondas incluyen un factor exponencial de la forma $e^{-i\omega t}$ y de ahí que representen campos vectoriales complejos. Sin embargo, sólo su parte real tiene sentido físico y es la cantidad que en última instancia debe considerarse.

Para comenzar, supongamos que se tiene una partícula de geometría arbitraria rodeada de un medio no absorbente; esto es, la luz no sufre ningún tipo de pérdida al viajar a través del medio. Tómese una esfera *imaginaria*, de radio r y superficie A , alrededor de la partícula. La energía electromagnética transportada por la luz cruza la superficie A a una tasa dada por ^[17]

$$W_{abs} = \int_A \mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}} dA, \quad (2.2)$$

donde $\hat{\mathbf{r}}$ es un vector unitario normal a la superficie de la esfera y \mathbf{S} es el (promedio temporal del) vector de Poynting. En la región externa a la esfera, \mathbf{S} a su vez está dado por

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \text{Re} \{ \mathbf{E}_2 \times \mathbf{H}_2^* \} = \mathbf{S}_i + \mathbf{S}_s + \mathbf{S}_{ext}, \quad (2.3)$$

donde los subíndices i , sca , y ext corresponden a las contribuciones de la luz incidente, esparcida y extinguida, respectivamente. El asterisco indica que debe tomarse el complejo conjugado y el 2 como subíndice hace referencia a que se están usando los campos fuera de la esfera imaginaria. Los campos en la región interna se denotan con un subíndice 1.

Cada uno de los términos de \mathbf{S} está a su vez dado por

$$\mathbf{S}_i = \frac{1}{2} \text{Re} \{ \mathbf{E}_i \times \mathbf{H}_i^* \}, \quad (2.4a)$$

$$\mathbf{S}_{sca} = \frac{1}{2} \text{Re} \{ \mathbf{E}_s \times \mathbf{H}_s^* \}, \quad (2.4b)$$

$$\mathbf{S}_{ext} = \frac{1}{2} \text{Re} \{ \mathbf{E}_i \times \mathbf{H}_s^* + \mathbf{E}_s \times \mathbf{H}_i^* \}. \quad (2.4c)$$

La energía transportada por cada una de estas contribuciones se obtiene con integrales análogas a (2.3):

$$W_f = - \int_A \mathbf{S}_f \cdot \hat{\mathbf{r}} dA; \quad f = abs, sca, ext. \quad (2.5)$$

Un resultado útil es que, como el medio se asumió no absorbente, $W_i = 0$; pues de lo contrario el campo electromagnético incidente estaría depositando energía en el medio. Esto implica que

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

la cual, no es sino otra forma de expresar (2.1).

Por último, las Secciones de esparcimiento, absorción y extinción se obtienen al dividir el factor W correspondiente entre la irradiancia del campo incidente, $I_i = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \frac{E_0^2}{2}$. Por lo tanto

$$C_f = \frac{W_f}{I_i}; \quad f = abs, sca, ext. \quad (2.6)$$

2.1.2. Cálculo de la *Figure of Merit* (FOM)

Ahora se describe brevemente la cantidad que en la Ref. [18] se define como FOM (iniciales de *Figure of Merit*). Esta cantidad sirve para estimar qué tanta luz es esparcida por un sistema en relación con la que es absorbida. En particular, la FOM es relevante cerca de una resonancia de la Sección (Eficiencia) de Esparcimiento, C_{sca} (Q_{sca}). Para calcularla se utiliza la siguiente expresión

$$\text{FOM} = \frac{C_{sca}(\lambda_0)}{2 \langle C_{sca} \rangle + \text{máx} \{ C_{abs} \}}. \quad (2.7)$$

Esta ecuación contiene las características buscadas para que un sistema sea un buen esparcidor [18]: una sección de absorción, C_{abs} , pequeña en todo el rango a considerar – aunque sólo importa su valor máximo; un valor alto de C_{sca} en la resonancia localizada

en λ_0 ; y que esta misma cantidad sea pequeña en el resto del espectro. El símbolo $\langle \dots \rangle$ denota el promedio de una cantidad dentro del rango de longitudes de onda a considerar – en este caso, $(300, 700) \text{ nm}$ – y “máx” su máximo dentro del mismo rango.

De igual manera, en [18] se muestra que el cociente de C_{sca} en la resonancia (λ_0) y fuera de ella (en $\lambda_0 + \Delta\lambda$) puede aproximarse por

$$\frac{C_{sca}(\lambda_0)}{C_{sca}(\lambda_0 + \Delta\lambda)} \approx 1 + \left| \frac{\text{Re}\{\varepsilon(\lambda_0 + \Delta\lambda)\} - \text{Re}\{\varepsilon(\lambda_0)\}}{\text{Im}\{\varepsilon(\lambda_0)\}} \right|^2,$$

siempre y cuando el tamaño de la partícula sea mucho menor a la longitud de onda de la luz incidente. Este resultado puede deducirse de las expresiones obtenidas para C_{sca} en la Sec. 2.2.2, que aplican para el régimen cuasiestático.

Para finalizar, conviene hacer la aclaración de que la FOM sirve como un parámetro para cuantificar las propiedades esparcidoras de un sistema, que se asume *compuesto por varias partículas*. Esto quiere decir que las ecuaciones mencionadas para C_{sca} no pueden implementarse de forma inmediata, sino que habrían de modificarse para que contabilizaran que se tiene una *distribución* de partículas – y no una sola – con un tamaño característico y cierta desviación de él.

Para tomar en cuenta el conjunto de partículas y sus diversos tamaños habría de encontrarse un valor promedio de las propiedades ópticas relevantes, usando una función de peso que reflejara la distribución de tamaños de las partículas y su concentración. Por ejemplo, la Sección de Esparcimiento debería reemplazarse por el promedio,

$$\langle C_{sca}(\lambda) \rangle = \int_0^\infty C_{sca}(r, \lambda) \mathcal{P}(r, f) dr, \quad (2.8)$$

donde, C_{sca} dentro del integrando es la Sección de esparcimiento obtenida para una sola partícula, considerándola como una función del radio de la misma (además de la longitud de onda de la luz); y \mathcal{P} es una función que contiene información acerca de la distribución de tamaños (o radios) y su concentración, que puede expresarse en términos de la fracción de llenado de las partículas, f . En este sentido, \mathcal{P} juega un papel análogo a una función

de densidad de probabilidad. Ahora bien, si la distribución de tamaños no es muy grande –*i.e.* las partículas poseen radios dentro de un intervalo pequeño– y no están muy cerca unas de otras – $f \ll 1$ – es de esperarse que el valor de cualquier propiedad óptica calculada para *una sola partícula* sea aproximadamente igual al que se obtendría para el conjunto de ellas, usando(2.8). Al calcular la FOM de los sistemas analizados, se usaron las expresiones más sencillas para partículas aisladas, asumiendo que su valor reflejaría significativamente el que se obtendría si se contara con varias partículas de distintos tamaños.

2.2. Esparcimiento por Partículas Esféricas

El caso de esparcimiento más sencillo de tratar es el de una partícula esférica. Este problema puede resolverse para una partícula de tamaño arbitrario usando la Teoría de Mie – Sec. 2.2.1 – aunque cuando las dimensiones de la partícula son mucho menores que la longitud de onda de la luz incidente, todas las propiedades ópticas pueden obtenerse con gran precisión usando lo que se conoce como aproximación cuasiestática –Sec. 2.2.2. A pesar de que con las capacidades de cómputo actuales es sencillo implementar rutinas que resuelvan el problema de manera exacta mediante la Teoría de Mie, conviene también desarrollar los resultados del régimen cuasiestático, pues el problema de esparcimiento por un elipsoide es completamente análogo en el mismo régimen. Más importante aún, para el modelo de Medio Efectivo que se desarrolla en este trabajo – Caps. 4 y 5 – es indispensable contar con expresiones exactas para la polarizabilidad (α) de esferas y elipsoides, y éstas sólo pueden obtenerse al resolver el problema en este segundo régimen.

2.2.1. Solución exacta: Teoría de Mie

El problema de la luz esparcida por una partícula esférica de tamaño *arbitrario* lo resolvió por primera vez Gustav Mie en 1908 ^[19]. Éste se reduce a resolver las ecuaciones de onda *vectoriales* para el campo electromagnético (\mathbf{E} , \mathbf{H}) asociado a una onda

monocromática:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0, \quad (2.9a)$$

$$\nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0, \quad (2.9b)$$

con condiciones a la frontera

$$(\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1) \Big|_{r=a} \times \hat{\mathbf{r}} = (\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1) \Big|_{r=a} \times \hat{\mathbf{r}} = 0; \quad (2.9c)$$

donde los subíndices 1 y 2 se refieren a las regiones interna y externa de la esfera, respectivamente; a es el radio de la esfera; y $k^2 = \omega^2 \varepsilon \mu$. Dado que no hay fuentes, las Ecs. de Maxwell implican que los campos tienen divergencia nula:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0; \quad \nabla \cdot \mathbf{H} = 0. \quad (2.10a)$$

Y que no son independientes, pues el rotacional de uno de ellos es proporcional al otro y viceversa:

$$\nabla \times \mathbf{E} = i\omega\mu\mathbf{H}; \quad \nabla \times \mathbf{H} = -i\omega\varepsilon\mathbf{E}. \quad (2.10b)$$

La condición expresada en 2.10a hace pensar que los campos pueden ser derivados a partir de aplicar un rotacional a una función “potencial”; *i.e.*, debe buscarse una función \mathbf{M} del tipo

$$\mathbf{M} = \nabla \times \mathbf{f},$$

con \mathbf{f} alguna función vectorial. Más aún, si encontramos una función Ψ que satisfaga la ecuación de onda *escalar*

$$\nabla^2 \Psi + k^2 \Psi = 0, \quad (2.11)$$

entonces, el campo vectorial dado por

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{r}\Psi), \quad (2.12)$$

con \mathbf{r} el radio vector, cumplirá con la ecuación de onda vectorial (2.9a). Esto puede justificarse utilizando las identidades para $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{M})$ ^[20] y a partir de que se definió \mathbf{M} de modo que $\nabla \cdot \mathbf{M} = 0$. Entonces, aplicando el operador $[\nabla^2 + k^2]$ al campo \mathbf{M} se obtiene

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

Posteriormente, usando la identidad $\nabla^2(\mathbf{r}\Psi) = \mathbf{r}\nabla^2\Psi + 2\nabla\Psi$ y notando que el rotacional de un gradiente es cero para funciones suaves, se deduce que

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

de donde resulta claro que basta que Ψ satisfaga (2.11) para que un campo con la forma de \mathbf{M} sea una solución a la ecuación de onda vectorial.

A su vez, ya que se conoce \mathbf{M} , puede encontrarse otro campo, \mathbf{N} que también cumpla la misma ecuación. La relación entre estos dos campos es

$$\mathbf{N} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}}{k}, \quad (2.13a)$$

$$\nabla \times \mathbf{N} = k\mathbf{M}. \quad (2.13b)$$

Nótese que (2.13a) garantiza que la divergencia de \mathbf{N} también sea cero. Dado que las Ecs. (2.13) son las análogas a (2.10b) y ambos campos cumplen con ecuaciones idénticas a (2.9a), \mathbf{M} y \mathbf{N} describirán campos electromagnéticos válidos que satisfacen todas las condiciones mencionadas. También hay que notar que según (2.12), $\mathbf{M} \cdot \mathbf{r} = 0$ y por lo tanto este campo es tangencial a cualquier esfera, $|\mathbf{r}| = cte$. Más importante es recalcar que el factor \mathbf{r} que aparece en (2.12) garantiza que \mathbf{M} es una solución a la ecuación de

onda *vectorial*² en coordenadas *esféricas* [17,21], lo que es una ventaja para el problema que se plantea, dada la geometría de la partícula. En la Fig. 2.2 se ilustra con un diagrama la configuración del problema a resolver, así como la definición de las coordenadas a utilizar.

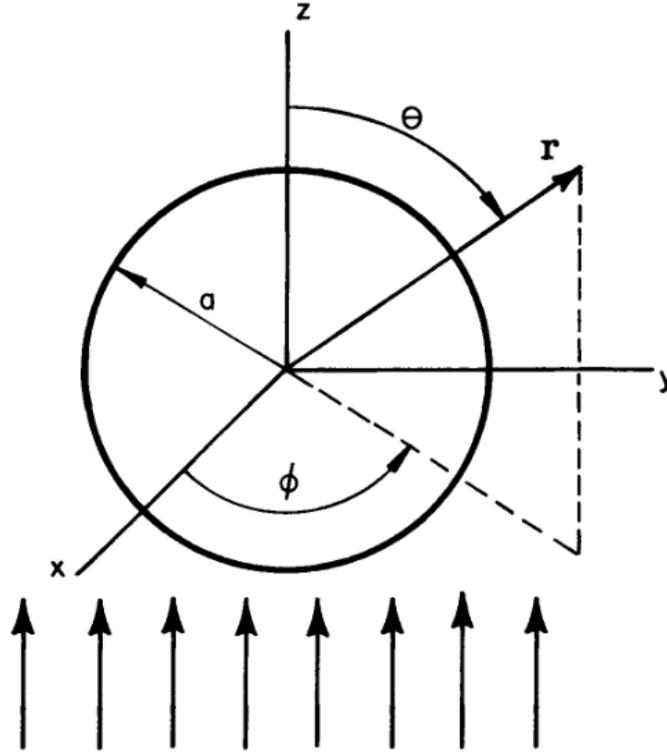


Figura 2.2: Sistema de coordenadas esféricas centrado en una partícula esférica de radio a . La luz viaja en dirección $\hat{\mathbf{z}}$; *i.e.* el campo eléctrico incidente se asume paralelo a $\hat{\mathbf{x}}$. Imagen tomada de [17].

De manera explícita, en estas coordenadas, la ecuación diferencial que Ψ debe satisfacer es

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + k^2 \Psi = 0. \quad (2.14)$$

² Vale la pena señalar que si un campo \mathbf{A} es solución de la ecuación de onda *vectorial*, esto no implica que cada una de sus componentes satisfacen, por separado, la ecuación de onda *escalar*; a menos que se trabaje en el sistema de coordenadas cartesiano. Las ecuaciones diferenciales explícitas, en coordenadas esféricas, que deben cumplir cada una de las componentes de \mathbf{E} y \mathbf{H} pueden consultarse en [21, Sec. 14.5].

Se busca una solución separable de la forma

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi),$$

lo que lleva a que estas tres funciones que componen a Ψ deben satisfacer

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m^2\Phi = 0; \quad (2.15a)$$

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right] \Theta = 0; \quad (2.15b)$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + [k^2 r^2 - n(n+1)] R = 0; \quad (2.15c)$$

donde las constantes de separación, m y n , se determinan a partir de las condiciones de frontera que Ψ debe cumplir.

Por brevedad, sólo se escribirán las expresiones de Ψ en términos de las soluciones a cada una de las ecuaciones anteriores, pero en [17, Cap. 4] puede encontrarse un análisis detallado de cada una de las funciones que se indican a continuación, así como una justificación de varias propiedades que se darán por supuestas a partir de este momento³. Las funciones R , Θ y Φ que resultan de (2.15) se conocen como armónicos esféricos⁴ y son, respectivamente: las funciones esféricas de Bessel, los polinomios asociados de Legendre y las funciones seno y coseno. Los dos tipos de funciones Ψ que satisfacen la ecuación de onda en coordenadas esféricas pueden separarse en funciones *pares*, Ψ_{emn} , e *impares* Ψ_{omn} ; éstas son

$$\Psi_{emn} = \cos(m\phi) P_n^m(\cos\theta) z_n(kr), \quad (2.16a)$$

$$\Psi_{omn} = \sin(m\phi) P_n^m(\cos\theta) z_n(kr); \quad (2.16b)$$

³ *e.g.* sólo es necesario considerar enteros positivos como valores de m , ortogonalidad de las funciones asociadas de Legendre, cálculo de las integrales que se requieren para expresar una onda plana en armónicos esféricos, etc.

⁴ En este trabajo, se denominan “armónicos esféricos” a las soluciones de la ecuación de Laplace *completa*, y no sólo a las funciones solución de la parte angular, usualmente denotados por $Y_{m,n}(\theta, \varphi)$.

con z_n alguna de las cuatro funciones esféricas de Bessel

$$z_n(kr) = j_n(kr), y_n(kr), h_n^{(1)}(kr), h_n^{(2)}(kr). \quad (2.16c)$$

Donde $h_n^{(1)}$ y $h_n^{(2)}$ denotan a las funciones esféricas de Bessel de tercer tipo, o funciones de Hankel:

$$h_n^{(1)}(\rho) = j_n(\rho) + iy_n(\rho), \quad h_n^{(2)}(\rho) = j_n(\rho) - iy_n(\rho).$$

El criterio para elegir cuál de las cuatro funciones de Bessel utilizar lo determina la condición de tener una solución acodada en $r = 0$ y que el comportamiento asintótico en $r \rightarrow \infty$ sea el del campo eléctrico incidente más la contribución del campo esparcido.

Debido a la propiedad de completitud de los armónicos esféricos, cualquier función de r , θ , ϕ puede expresarse como una combinación lineal de ellos. En particular, esto es justamente lo que debe hacerse para una onda plana monocromática polarizada en la dirección $\hat{\mathbf{x}} (= \sin \theta \cos \phi \hat{\mathbf{r}} + \cos \theta \cos \phi \hat{\boldsymbol{\theta}} - \sin \phi \hat{\boldsymbol{\phi}})$. *i.e.* debe descomponerse el campo incidente

$$\mathbf{E}_i = E_0 e^{ikr \cos \theta} \hat{\mathbf{x}} \quad (2.17)$$

en términos de los campos \mathbf{N} y \mathbf{M} , que a su vez involucran funciones de la forma (2.16a) y (2.16b).

El procedimiento es laborioso, principalmente por las diversas integrales que deben calcularse, además de las relaciones de recurrencia e identidades de las funciones $z_n(\rho)$ y $P_n^m(\cos \theta)$ que deben usarse. Una vez más, se remite a consultar [17, Sec. 4.2] para los detalles. Luego, ya que todas las integrales relevantes han sido resueltas, se llega a que el campo *incidente*, Ec. (2.17), puede reescribirse como

$$\mathbf{E}_i = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(\mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - i\mathbf{N}_{e1n}^{(1)} \right). \quad (2.18)$$

Los subíndices *omn* o *emn* en las funciones \mathbf{M} y \mathbf{N} indican la función generadora, Ψ , correspondiente según (2.16). De igual manera, el superíndice (1) de los campos \mathbf{N} y \mathbf{M}

en la ecuación anterior indica que se ha tomado la función $j_n(\rho)$ como la función radial z_n en 2.16. Esto debido a que se requiere que el campo incidente tenga una magnitud finita en el origen, $r = 0$, y sólo la función $j_n(\rho)$ cumple este requisito. A su vez, las expansiones del campo interno, \mathbf{E}_1 , y esparcido, \mathbf{E}_s , deben derivarse a partir de las condiciones de frontera (2.9c). La misma condición de una intensidad acotada en el origen justifica que para \mathbf{E}_1 también se requiera $j_n(\rho)$. Sin embargo, esto no sucede para el campo de esparcimiento, que debe tener el comportamiento asintótico

$$\mathbf{E}_s \sim \frac{e^{ikr}}{-ikr} \mathbf{A}, \quad kr \gg 1$$

con \mathbf{A} un vector perpendicular a la dirección de propagación. Al analizar el comportamiento asintótico de las funciones $h_n^{(1)}(\rho)$ y $h_n^{(2)}(\rho)$ [17, 22],

$$h_n^{(1)}(\rho) \sim -i \frac{e^{i(\rho - n\pi/2)}}{\rho};$$

$$h_n^{(2)}(\rho) \sim i \frac{e^{-i(\rho - n\pi/2)}}{\rho},$$

podemos notar que $h_n^{(1)}(\rho)$ corresponde a una onda esparcida *saliente*, mientras que $h_n^{(2)}(\rho)$ representa una *entrante*, en la región $\rho \gg 1$. Este comportamiento indica que la función radial necesaria para representar físicamente el campo esparcido es $h_n^{(1)}(\rho) = z_n^{(3)}(\rho)$. De forma explícita se tiene

$$\mathbf{E}_1 = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(c_n \mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - i d_n \mathbf{N}_{e1n}^{(1)} \right), \quad (2.19a)$$

$$\mathbf{E}_s = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(a_n \mathbf{M}_{o1n}^{(3)} - i b_n \mathbf{N}_{e1n}^{(3)} \right), \quad (2.19b)$$

donde E_n es

$$E_n = i^n E_0 \frac{2n+1}{n(n+1)}. \quad (2.19c)$$

De estos tres campos, \mathbf{E}_s es el que se necesita para obtener las propiedades ópticas de las partículas a estudiar y por lo tanto hay que determinar los valores de a_n y b_n de (2.19b). Esto puede hacerse aprovechando la ortogonalidad de los armónicos esféricos, pues a_n, b_n, c_n y d_n no son sino los coeficientes de Fourier que resultan de haber abordado el problema mediante separación de variables. Para determinar estos cuatro coeficientes se requieren, por lo tanto, cuatro ecuaciones. Éstas se obtienen de las condiciones de frontera (2.9c) que expresan que las componentes tangenciales de \mathbf{E} y \mathbf{H} deben ser continuas. Debe notarse que una vez que se han encontrado las expansiones (2.18) y (2.19), el campo magnético también ha quedado determinado según (2.10b) y (2.13) .

Asumiendo que tenemos una esfera de radio a , con índice de refracción N_1 inmersa en un medio con índice de refracción N , sobre la que incide luz de longitud de onda λ , se define el parámetro de tamaño x y el índice de refracción relativo, m ,

$$x = ka = \frac{2\pi Na}{\lambda}, \quad m = \frac{k_1}{k} = \frac{N_1}{N}. \quad (2.20)$$

Después de haber escrito las condiciones de frontera para cada componente tangencial de \mathbf{E} y \mathbf{H} se llega a

$$\begin{aligned} j_n(mx)c_n + h_n^{(1)}(x)b_n &= j_n(x), \\ [mxj_n(mx)]' c_n + [xh_n^{(1)}(x)]' b_n &= [xj_n(x)]', \\ mj_n(mx)d_n + h_n^{(1)}(x)a_n &= j_n(x), \\ [mxj_n(mx)]' d_n + m [xh_n^{(1)}(x)]' a_n &= m [xj_n(x)]'; \end{aligned}$$

donde los coeficientes primados indican derivación respecto al argumento entre paréntesis y se ha supuesto que la permeabilidad de la esfera y el medio son las mismas. Resolviendo este sistema de 4×4 se concluye finalmente que, en términos de las funciones de Riccati–

Bessel, ψ y ξ ,

$$\psi_n(\rho) = \rho j_n(\rho), \quad \xi_n(\rho) = \rho h_n^{(1)}(\rho), \quad (2.22)$$

los coeficientes a_n y b_n pueden escribirse como

$$\begin{aligned} a_n &= \frac{m^2 j_n(mx) [x j_n(x)]' - j_n(x) [m x j_n(mx)]'}{m^2 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - h_n^{(1)}(x) [m x j_n(mx)]'} \\ &= \frac{m \psi_n(mx) \psi_n'(x) - \psi_n(x) \psi_n'(mx)}{m \psi_n(mx) \xi_n'(x) - \xi_n(x) \psi_n'(mx)}. \end{aligned} \quad (2.23a)$$

y

$$\begin{aligned} b_n &= \frac{j_n(mx) [x j_n(x)]' - j_n(x) [m x j_n(mx)]'}{j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - h_n^{(1)}(x) [m x j_n(mx)]'} \\ &= \frac{\psi_n(mx) \psi_n'(x) - m \psi_n(x) \psi_n'(mx)}{\psi_n(mx) \xi_n'(x) - m \xi_n(x) \psi_n'(mx)}. \end{aligned} \quad (2.23b)$$

Una propiedad a notar de estos coeficientes es que

$$\lim_{m \rightarrow 1} a_n, b_n = 0,$$

lo cual está de acuerdo con que si el índice de refracción de la partícula es muy parecido al del medio ($m \approx 1$), ésta será prácticamente indistinguible de él.

Cálculo de las propiedades ópticas

Ya que se conocen estos coeficientes pueden determinarse las propiedades de la esfera a partir de la integración explícita de (2.5). En particular, para la extinción y la absorción se tiene que

$$\begin{aligned} W_{ext} &= \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left\{ \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (E_{i\phi} H_{s\theta}^* - E_{i\theta} H_{s\phi}^* - E_{s\theta} H_{i\phi}^* + E_{s\phi} H_{i\theta}^*) r^2 \sin \theta d\theta d\phi \right\}; \\ W_{sca} &= \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left\{ \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (E_{s\theta} H_{s\phi}^* - E_{s\phi} H_{s\theta}^*) r^2 \sin \theta d\theta d\phi \right\}. \end{aligned} \quad (2.24)$$

De las expansión (2.18) se tiene que, para los campos incidentes

$$\begin{aligned} E_{i\theta} &= \frac{\cos \phi}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (\psi_n \pi_n - i\psi'_n \tau_n), & H_{i\theta} &= \frac{k}{\omega\mu} \tan \phi E_{i\theta}, \\ E_{i\phi} &= \frac{\sin \phi}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i\psi'_n \pi_n - \psi_n \tau_n), & H_{i\phi} &= \frac{-k}{\omega\mu} \cot \phi E_{i\phi}. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Mientras que para los campos de esparcimiento se deduce, a partir de (2.19b),

$$\begin{aligned} E_{s\theta} &= \frac{\cos \phi}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ia_n \xi'_n \tau_n - b_n \xi_n \pi_n), & H_{s\theta} &= \frac{k}{\omega\mu} \frac{\sin \phi}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ib_n \xi'_n \tau_n - a_n \xi_n \pi_n), \\ E_{s\phi} &= \frac{\sin \phi}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (b_n \xi_n \tau_n - ia_n \xi'_n \pi_n), & H_{s\phi} &= \frac{k}{\omega\mu} \frac{\cos \phi}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ib_n \xi'_n \pi_n - a_n \xi_n \tau_n). \end{aligned} \quad (2.26)$$

En estas dos últimas ecuaciones se usaron las funciones π_n y τ_n definidas como

$$\pi_n = \frac{P_n^1}{\sin \theta}; \quad \tau_n = \frac{dP_n^1}{d\theta}. \quad (2.27)$$

Aunque estas funciones no son ortogonales mutuamente ni entre sí, satisfacen las relaciones ^[17]

$$\begin{aligned} \int_0^\pi (\tau_n + \pi_n)(\tau_m + \pi_m) \sin \theta d\theta &= \int_0^\pi (\tau_n - \pi_n)(\tau_m - \pi_m) \sin \theta d\theta = 0, \\ \int_0^\pi (\tau_n \pi_m + \pi_n \tau_m) \sin \theta d\theta &= 0, \\ \int_0^\pi (\pi_n \pi_m + \tau_n \tau_m) \sin \theta d\theta &= \delta_{nm} \frac{2n^2(n+1)^2}{2n+1}. \end{aligned}$$

Con δ_{nm} la delta de Kronecker.

Al sustituir los campos según (2.26) en, por ejemplo, W_{sca} de (2.24) y utilizando las identidades anteriores para π_n y τ_n se llega a la expresión

$$W_{sca} = \frac{\pi |E_0|^2}{k\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re} \{g_n\} (|a_n|^2 + |b_n|^2), \quad (2.28)$$

donde g_n está definido como

$$g_n = -i\xi_n^* \zeta_n' = (\chi_n^* \psi_n' - \psi_n^* \chi_n') - i(\psi_n^* \psi_n' + \chi_n^* \chi_n'),$$

siendo $\chi_n(\rho) = -\rho y_n(\rho)$ otra función de Riccati–Bessel. Ahora, como ψ_n y χ_n son reales cuando su argumento es real, el primer sumando de g_n no es sino el *Wronskiano* ^[17]

$$\chi_n \psi_n' - \psi_n \chi_n' = 1,$$

y por lo tanto $\text{Re}\{g_n\} = 1$. Con esto y usando la definición de Sección de Esparcimiento – Ec. (2.6) – se llega, finalmente, a que

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2). \quad (2.29a)$$

En tanto que un procedimiento análogo sirve para deducir

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}\{a_n + b_n\}, \quad (2.29b)$$

mientras que C_{abs} puede obtenerse según (2.1) como

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{sca}. \quad (2.29c)$$

Las eficiencias correspondientes se obtienen dividiendo por πa^2 , según se mencionó al principio de este capítulo. El resultado es

$$Q_{sca} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2), \quad (2.30a)$$

$$Q_{ext} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}\{a_n + b_n\}, \quad (2.30b)$$

con x el parámetro de tamaño definido en (2.20).

2.2.2. Aproximación cuasiestática

Un problema similar, pero más sencillo de tratar, es determinar el campo de esparcimiento (\mathbf{E}_s) producido por una esfera de radio mucho menor que la longitud de onda de la luz incidente y de permitividad ε_1 . Con estas suposiciones, lo que se hace es abordar el problema como si toda la esfera estuviera sujeta a un campo eléctrico de la misma intensidad y dirección de polarización: dado que $a \ll \lambda$, \mathbf{E} no tiene variaciones significativas en la región ocupada por la esfera; a este régimen se le conoce como *cuasiestático*⁵. Por lo tanto, sólo hay que encontrar el campo \mathbf{E}_s producido por una esfera sobre la que incide un campo eléctrico *uniforme*, $\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_0$, como si ésta se hallara inmersa en un medio con permitividad ε_m .⁶ De ahora en adelante se asume que el campo incidente es paralelo al vector $\hat{\mathbf{z}}$, para poder usar la definición usual de z en coordenadas esféricas: $z = r \cos \theta$.

Este problema se trata en detalle en libros básicos de electromagnetismo [20], donde lo que se hace es dividir el espacio en dos regiones correspondientes al interior y exterior de la esfera y buscar los potenciales $-\Phi_{in}$ y Φ_{ext} en ellas. Cada uno de los potenciales debe satisfacer la Ecuación de Laplace de manera independiente y cumplir con las condiciones de frontera:

$$\Phi_{in} = \Phi_{ext}, \quad (r = a); \quad (2.31a)$$

$$\varepsilon_m \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial r} = \varepsilon_1 \frac{\partial \Phi_{ext}}{\partial r}, \quad (r = a). \quad (2.31b)$$

Además de tener un comportamiento asintótico

$$\Phi_{ext} \rightarrow -E_0 r \cos \theta, \quad (r \rightarrow \infty). \quad (2.31c)$$

La primera de estas ecuaciones es la condición de que el potencial electrostático sea

⁵ Aquí conviene aclarar que la condición rigurosa para aplicar esta aproximación es que $x \ll 1$, donde x es el parámetro de tamaño definido en 2.20. Para los valores de ε de los metales y dieléctricos que se consideran en este trabajo, es suficiente establecer la condición sobre λ

⁶ Una vez que se ha encontrado \mathbf{E}_s , se agrega un factor $e^{-i\omega t}$ para representar una onda monocromática.

continuo en todo el espacio; la segunda no es sino la Ley de Gauss en ausencia de cargas libres; y la tercera indica que a distancias muy lejanas de la esfera, el efecto de ésta es despreciable y el campo se reduce al campo original $\mathbf{E}_0 = E_0\hat{\mathbf{z}}$.

El potencial puede expresarse como una suma de armónicos esféricos⁷, pero por la simetría azimutal del sistema, únicamente los polinomios de Legendre son relevantes y no hay ninguna dependencia con Φ :

$$\Phi = \begin{cases} \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta), & r \leq a; \\ -E_0 r \cos \theta + \sum_{l=0}^{\infty} \frac{B_l}{r^{l+1}} P_l(\cos \theta), & r \geq a. \end{cases}$$

Sustituyendo en (2.31) y usando una vez más las propiedades de ortogonalidad de $P_l(\cos \theta)$, es fácil deducir^[20] que el potencial en la región externa es

$$\Phi(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta + E_0 \frac{a^3 \cos \theta}{r^2} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m}, \quad (2.32)$$

Omitiendo la parte asintótica, se encuentra la contribución al campo de esparcimiento:

$$\Phi_s(r, \theta) = E_0 a^3 \frac{\cos \theta}{r^2} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m}. \quad (2.33)$$

Este potencial puede reconocerse exactamente como el de un dipolo, \mathbf{p} , dado por

$$\mathbf{p} = \varepsilon_m \alpha \mathbf{E}_0,$$

cuya la polarizabilidad, α , es

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m}. \quad (2.34)$$

Esta cantidad representa la respuesta de la esfera al campo incidente y su valor indica qué tan fácil se polariza ésta bajo la acción de \mathbf{E}_0 .

⁷ Recuérdese la nota al pie 4.

La importancia de este factor es que a partir de él pueden calcularse C_{sca} y C_{abs} [15,17]:

$$C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 \quad (2.35a)$$

$$C_{abs} = k \operatorname{Im} \{ \alpha \}. \quad (2.35b)$$

Aunque las eficiencias correspondientes – Q_{sca} y Q_{abs} – pueden calcularse dividiendo por πa^2 , a veces resulta más útil usar las expresiones

$$Q_{abs} = 4x \operatorname{Im} \left\{ \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} \right\}, \quad (2.36a)$$

$$Q_{sca} = \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} \right|^2, \quad (2.36b)$$

donde x es el parámetro de tamaño definido en (2.20).

Estas ecuaciones pueden obtenerse a partir de las expresiones exactas de la Teoría de Mie, (2.30), considerando sólo el término a_1 y desarrollando las funciones de Bessel en series de potencias hasta términos de orden x^4 . Las mismas expresiones pueden también deducirse, con un método completamente independiente a los resultados de Teoría de Mie, según se muestra en las Secs. 3.4 y 5.2 de [17]. Este procedimiento implica expresar el campo de esparcimiento en términos de un vector

$$\mathbf{X} = \frac{ik}{4\pi} \alpha^3 \hat{\mathbf{r}} \times (\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{x}})$$

perpendicular a la dirección de polarización del campo incidente y posteriormente integrar W_{ext} y W_{sca} explícitamente. El resultado de estas operaciones es

$$\begin{aligned} C_{ext} &= \frac{4\pi}{k^2} \operatorname{Re} \left\{ (\mathbf{X} \cdot \hat{\mathbf{x}}) \Big|_{\theta=0} \right\}, \\ C_{sca} &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{|\mathbf{X}|^2}{k^2} \sin \theta d\theta d\phi. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Por otro lado, la aproximación cuasiestática puede refinarse para considerar términos cuadrupolares, para los que es necesario tomar en cuenta potencias mayores⁸. Definiendo

$$g_d = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} \quad \text{y} \quad g_q = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + \frac{3}{2}\varepsilon_m},$$

las eficiencias de extinción y esparcimiento son ^[15]

$$Q_{abs} = 4x \text{Im} \left\{ g_d + \frac{x^2}{12} g_q + \frac{x^2}{30} (\varepsilon_1 - 1) \right\}; \quad (2.38a)$$

$$Q_{sca} = \frac{8}{3} x^2 \left(|g_d|^2 + \frac{x^4}{240} |g_q|^2 + \frac{x^4}{900} |\varepsilon_1 - 1|^2 \right). \quad (2.38b)$$

Los factores g_d y g_q reflejan las contribuciones dipolar y cuadrupolar a la polarizabilidad ^[15], respectivamente.

En la Fig. 2.3 se muestra la comparación de Q_{ext} usando la Teoría de Mie (en azul), Ec. (2.30b), y la aproximación cuasiestática, incluyendo términos cuadrupolares (en rojo), Ec. (2.38), para esferas de plata de radios $a = 10 \text{ nm}$ (curvas continuas) y $a = 50 \text{ nm}$ (curvas punteadas). Es notable que ambos métodos coinciden bastante bien con la esfera pequeña, pero las diferencias en el segundo caso son evidentes: con la aproximación cuasiestática se pierde completamente la resonancia que ocurre alrededor de 400 nm , además de que el valor de Q_{ext} es más de dos veces mayor al obtenido con el cálculo basado en Mie.

Una gran ventaja de trabajar dentro del régimen cuasiestático es que el problema de una partícula anidada sencilla (o CNS por las siglas de *Conventional Nano-shell*) formada por un núcleo esférico – de radio a_1 y permitividad ε_1 – cubierto por un cascarón, también esférico y concéntrico – de radio a_2 y permitividad ε_2 – como la que se muestra en la Fig. 2.4, puede resolverse de manera *analítica* y por lo tanto puede encontrarse una expresión cerrada para su polarizabilidad, a saber,

$$\alpha_{CNS} = 4\pi a_2^3 \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_m)(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + f(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_m + 2\varepsilon_2)}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) + 2f(\varepsilon_2 - \varepsilon_m)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}, \quad (2.39)$$

⁸ Dada la definición de x , en el régimen $a \ll \lambda$, esta variable tiene un valor pequeño y por eso sólo se usan los primeros términos de la expansión.

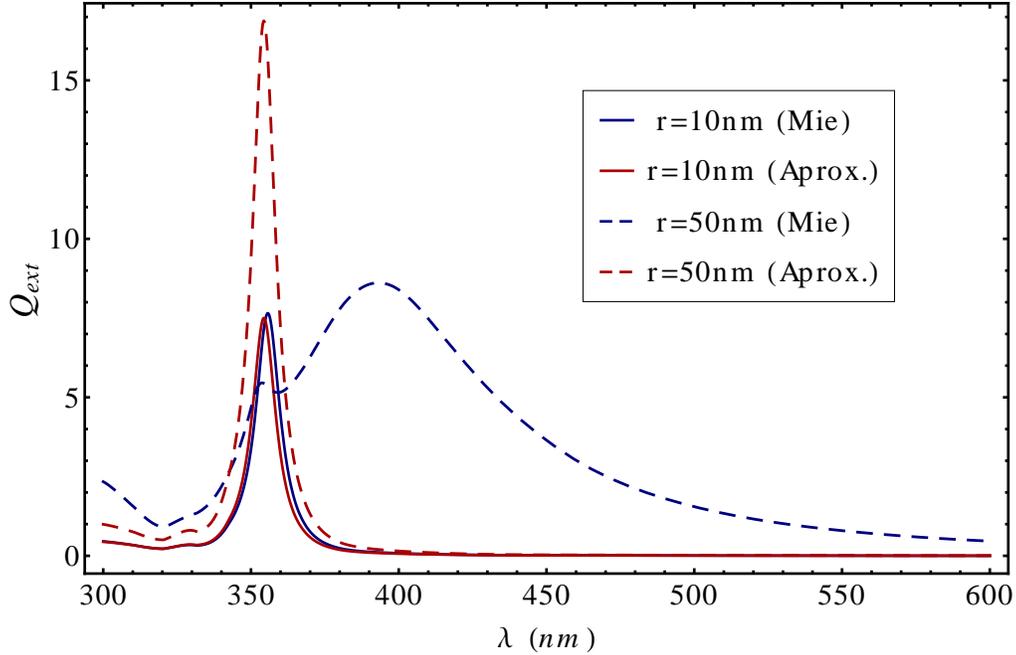


Figura 2.3: Q_{ext} de una esfera de plata con $r = 10 \text{ nm}$ (curvas continuas) y de $r = 50 \text{ nm}$ (curvas punteadas). El resultado con Teoría de Mie se ilustra en azul y el de la aproximación cuasiestática, hasta términos cuadrupolares, en rojo.

siendo f la fracción volumétrica de llenado del núcleo respecto a la esfera externa. En la siguiente sección se resuelve en detalle el problema de un elipsoide recubierto, obteniéndose así una expresión análoga para su polarizabilidad, misma que se reduce a la ecuación anterior cuando los tres semi-ejes de la partícula son del mismo tamaño. A su vez, esta misma expresión puede reproducirse por completo, al usar el esquema *usual* de Maxwell Garnett, según se describe en el Cap. 4.

2.3. Esparcimiento por Partículas Elipsoidales

Ahora se cambiará de sistema y se abordará el problema de esparcimiento de luz por un elipsoide. Es un caso que conviene desarrollar con detalle pues un elipsoide es el cuerpo regular más general que puede construirse, siempre que se mantenga el requisito de tener una superficie suave. De hecho, partículas con bordes rectos como cilindros, barras o

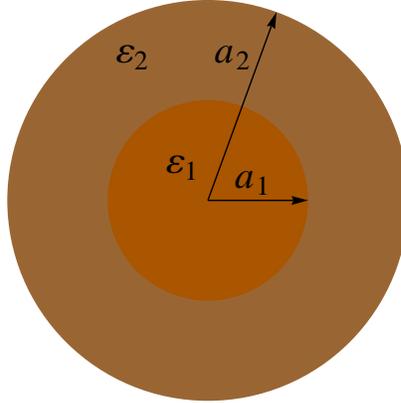


Figura 2.4: Diagrama de dos esferas anidadas (conocido como CNS, por las siglas de *Conventional Nanoshell*).

discos pueden tratarse como casos límite del elipsoides [23]. Por otro lado, anticipando los resultados del Capítulo 5, es precisamente al tratar partículas con este tipo de geometría que el modelo *usual* de Maxwell Garnett deja de funcionar. Además, es justo para este tipo de partículas que conviene hablar de *homogeneización interna*, terminología desarrollada en la Ref. [1], donde se analiza el caso esférico.

Como sería de esperarse, debido al menor grado de simetría, el problema se vuelve considerablemente más complicado que el caso esférico de la sección anterior. De hecho, dentro de la literatura consultada no se encontró ningún trabajo donde este problema se resuelva *exactamente* para partículas de *tamaño arbitrario*. Por otro lado, si en vez de tratar con elipsoides se estudian esferoides sí existen soluciones analíticas al problema de esparcimiento de la luz por una partícula con esta geometría [24–27], aunque los cálculos no pueden realizarse de manera exacta, debido a la falta de ortogonalidad de las funciones esferoidales. En la Sec. 2.3.3 se tratará brevemente el estudio de partículas con esta geometría.

Por otro lado, la manera en la que se estudia el problema de elipsoides (e incluso cilindros y barras) es utilizando los resultados aproximados dentro del régimen cuasiestático [23,28] y para partículas más grandes, del orden de 10^2 nm , se usa el método de *finite difference time domain* (FDTD). En este trabajo, se usaron los resultados de la

aproximación cuasiestática – Sec. 2.3.1– y se compararon con los resultados encontrados dentro de este mismo régimen. Asimismo, como se mencionó anteriormente, es esencial encontrar la expresión de la polarizabilidad de un elipsoide para poder desarrollar un modelo de medio efectivo que funcione para partículas con esta geometría.

Finalmente, uno de los resultados exactos que pueden obtenerse mediante la aproximación cuasiestática, es el de la polarizabilidad de un elipsoide, de permitividad ε_1 , recubierto por otro elipsoide de permitividad ε_2 y cofocal al primero, Sec. 2.3.2. Esta expresión para α será de utilidad para desarrollar el nuevo modelo de medio efectivo en este trabajo.

2.3.1. Régimen cuasiestático

Se va a describir, con cierto detalle, la manera en que se resuelve el problema del esparcimiento de luz, de longitud de onda λ y polarizada en dirección $\hat{\mathbf{z}}$, por un elipsoide centrado en el origen, con semiejes (a, b, c) paralelos a los ejes $\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}}$, respectivamente, y con dimensiones tales que $\lambda \gg a > b > c$., ver Fig. 2.5. El desarrollo matemático puede consultarse en [17, Sec. 5.2] y [29, Secs. 4 y 8]. El primer paso es elegir un sistema de coordenadas conveniente, según la geometría de la partícula. En este caso, como era de suponerse, este sistema corresponde a las coordenadas *elipsoidales*, ξ , η , y ζ definidas por

$$\frac{x^2}{a^2 + \xi} + \frac{y^2}{b^2 + \xi} + \frac{z^2}{c^2 + \xi} = 1, \quad -c^2 < \xi < \infty; \quad (2.40a)$$

$$\frac{x^2}{a^2 + \eta} + \frac{y^2}{b^2 + \eta} + \frac{z^2}{c^2 + \eta} = 1, \quad -b^2 < \eta < -c^2; \quad (2.40b)$$

$$\frac{x^2}{a^2 + \zeta} + \frac{y^2}{b^2 + \zeta} + \frac{z^2}{c^2 + \zeta} = 1, \quad -a^2 < \zeta < -b^2. \quad (2.40c)$$

Usando estas coordenadas, la superficie de la partícula en cuestión se halla en el lugar geométrico definido por $\xi = 0$.

Igual que para encontrar el esparcimiento de luz producida por una esfera usando la

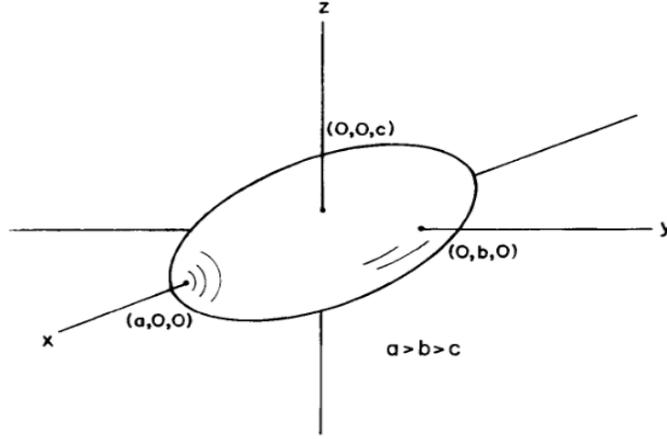


Figura 2.5: Partícula elipsoidal con semiejes (a, b, c) , $a > b > c$. Imagen de [17].

aproximación cuasiestática debe resolverse la Ec. de Laplace en coordenadas esféricas, en el caso de una elipsoide debe resolverse la misma ecuación, pero usando las coordenadas ξ, η, ζ . Sin embargo, una diferencia importante es que, debido a la falta de simetría, habrá expresiones distintas dependiendo de la dirección de polarización del campo incidente, \mathbf{E}_0 . Es decir, en este caso ya no puede hablarse de una polarizabilidad *escalar*, α , sino más bien debe obtenerse un *tensor* de polarizabilidad, α_{ij} . Ahora, por simplicidad, sólo vamos a considerar los casos en los que \mathbf{E}_0 es paralelo a alguno de los ejes cartesianos, lo que corresponde a las entradas en la diagonal de α_{ij} . A partir de ahora, a la i -ésima de estas entradas de la diagonal se le denotará $\alpha^{(i)}$.

Antes de continuar, y por completez, se menciona la transformación inversa de (2.40), *i.e.* la expresión de las coordenadas cartesianas en términos de las elipsoidales:

$$x^2 = \frac{(a^2 + \xi)(a^2 + \eta)(a^2 + \zeta)}{(b^2 - a^2)(c^2 - a^2)}, \quad (2.41a)$$

$$y^2 = \frac{(b^2 + \xi)(b^2 + \eta)(b^2 + \zeta)}{(a^2 - b^2)(c^2 - b^2)}, \quad (2.41b)$$

$$z^2 = \frac{(c^2 + \xi)(c^2 + \eta)(c^2 + \zeta)}{(a^2 - c^2)(b^2 - c^2)}. \quad (2.41c)$$

Según la Ec. (2.41c), el campo incidente $\mathbf{E}_0 = E_0 \hat{\mathbf{z}}$, puede describirse mediante el po-

tencial

$$\Phi_0 = -E_0 z = -E_0 \left[\frac{(c^2 + \xi)(c^2 + \eta)(c^2 + \zeta)}{(a^2 - c^2)(b^2 - c^2)} \right]^{1/2}. \quad (2.42)$$

A éste debe agregársele un potencial de “perturbación”, Φ_p , que es realmente el que contiene la información del esparcimiento producida por la partícula. De modo que en la región externa de la partícula el potencial es

$$\Phi_{ext} = \Phi_0 + \Phi_p. \quad (2.43)$$

Al igual que para la esfera, Φ_p debe hacerse cero para puntos muy alejados del elipsoide, lo cual es equivalente a

$$\lim_{\xi \rightarrow \infty} \Phi_p = 0, \quad (2.44)$$

pues si $\xi \gg a^2$, entonces $\xi \approx r^2$.

Denotando por Φ_{in} y ε_1 al potencial y a la permitividad dentro del elipsoide y a las mismas cantidades, pero en la región externa, por (2.43) y ε_m , las condiciones de frontera para este sistema, derivadas a partir de los requerimientos de continuidad del potencial y de la Ley de Gauss, establecen que

$$\Phi_{in}(0, \eta, \zeta) = \Phi_0(0, \eta, \zeta) + \Phi_p(0, \eta, \zeta), \quad (2.45a)$$

$$\varepsilon_1 \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = \varepsilon_m \left(\frac{\partial \Phi_0}{\partial \xi} + \frac{\partial \Phi_p}{\partial \xi} \right) \Big|_{\xi=0}. \quad (2.45b)$$

Ambos potenciales deben satisfacer simultáneamente la Ec. de Laplace, que en coordenadas elipsoidales es

$$\begin{aligned} \nabla^2 \Phi = & (\eta - \zeta) f(\xi) \frac{\partial}{\partial \xi} \left(f(\xi) \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \right) \\ & + (\zeta - \xi) f(\eta) \frac{\partial}{\partial \eta} \left(f(\eta) \frac{\partial \Phi}{\partial \eta} \right) + (\xi - \eta) f(\zeta) \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(f(\zeta) \frac{\partial \Phi}{\partial \zeta} \right) = 0, \end{aligned} \quad (2.46)$$

la cual, a pesar de ser considerablemente simétrica, no es sencillo resolver. En esta ecua-

ción, la función $f(q)$ está definida por

$$f(q) = \sqrt{(a^2 + q)(b^2 + q)(c^2 + q)}. \quad (2.47)$$

Y aunque podría postularse una solución separable del potencial y posteriormente expresar el potencial real como una suma de armónicos *elipsoidales*⁹ es mucho más sencillo usar el hecho de que *la solución a esta ecuación está determinada por la forma del campo incidente, que a su vez está descrito por el potencial (2.42)*. Puede verificarse que este también es el caso cuando la partícula es esférica, según las expresiones para el potencial que se obtuvieron en la Sec. 2.2.2, en particular la Ec. (2.32).

Por lo tanto, basándose en la forma de (2.42), es de esperarse que

$$\Phi \propto F(\xi) [(c^2 + \eta)(c^2 + \zeta)]^{1/2},$$

donde $F(\xi)$ es una función que debe satisfacer la ecuación diferencial^[17]

$$f(\xi) \frac{d}{d\xi} \left(f(\xi) \frac{dF}{d\xi} \right) - \left(\frac{a^2 + b^2}{4} + \frac{\xi}{2} \right) F(\xi) = 0. \quad (2.48)$$

Las dos soluciones linealmente independientes a esta ecuación diferencial (ordinaria) son

$$F_1(\xi) = (c^2 + \xi)^{1/2}, \quad (2.49a)$$

y, por el método de reducción de orden,

$$F_2(\xi) = F_1(\xi) \int_{\xi}^{\infty} \frac{dq}{F_1^2(q)f(q)}; \quad (2.49b)$$

con $f(q)$ definida en (2.47). De hecho, la primera de estas funciones lleva simplemente al potencial $\Phi \propto z$, lo cual está de acuerdo con el comportamiento buscado. Además, estas

⁹ Estas funciones, junto con muchas de sus propiedades, además de las funciones análogas en varios sistemas de coordenadas pueden encontrarse en [30] y [31]

funciones F tienen la propiedad de que

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} F_1(\xi) = c \quad \text{y} \quad \lim_{\xi \rightarrow \infty} F_2(\xi) = 0.$$

Por lo tanto, los potenciales Φ_{in} y Φ_p serán

$$\begin{aligned} \Phi_1(\xi, \eta, \zeta) &= C_1 F_1(\xi) [(c^2 + \eta)(c^2 + \zeta)]^{1/2}; \\ \Phi_p(\xi, \eta, \zeta) &= C_2 F_2(\xi) [(c^2 + \eta)(c^2 + \zeta)]^{1/2}, \end{aligned}$$

donde C_1 y C_2 son constantes que se determinan a partir de las condiciones a la frontera, Eqs. (2.45). Según estas ecuaciones, las constantes deben satisfacer el sistema

$$\begin{aligned} C_2 L^{(3)} - C_1 &= \frac{E_0}{[(a^2 - c^2)(b^2 - c^2)]^{1/2}}; \\ \varepsilon_m C_2 \left(L^{(3)} - \frac{2}{abc} \right) - \varepsilon_1 C_1 &= \frac{\varepsilon_m E_0}{[(a^2 - c^2)(b^2 - c^2)]^{1/2}}. \end{aligned}$$

Lo que lleva finalmente a que

$$\Phi_1 = \frac{1}{1 + \frac{L^{(3)}(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)}{\varepsilon_m}} \Phi_0, \quad (2.50a)$$

$$\Phi_p = \frac{abc}{2} \frac{\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_1}{\varepsilon_m} \int_{\xi}^{\infty} \frac{dq}{F_1^2(q) f(q)}}{1 + \frac{L^{(3)}(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)}{\varepsilon_m}} \Phi_0. \quad (2.50b)$$

En estas últimas expresiones, $L^{(3)}$ es lo que se conoce como *factor de depolarización* o *factor geométrico*¹⁰, dado por

$$L^{(s)} = \frac{abc}{2} \int_0^{\infty} \frac{dq}{(a_s^2 + q) f(q)}, \quad (2.51)$$

¹⁰ Según estas expresiones, el término correcto sería “factor geométrico”, pero en la literatura se encuentran ambos nombres. En este texto se referirá a ellos como “factores de depolarización” para ser consistente con la mayoría de los artículos usados para la comparación de resultados.

donde (s) como superíndice de L indica la dirección en la que se calcula el factor de depolarización y a_s denota al semieje del elipsoide orientado en esa misma dirección. *e.g.*, $L^{(3)}$ se calcula mediante

$$L^{(3)} = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(c^2 + q)f(q)}.$$

Conviene mencionar que, tratándose de elipsoides, no se conoce ninguna expresión cerrada para $L^{(s)}$ y por lo tanto sus valores deben calcularse integrando (2.51) numéricamente. Otro aspecto a resaltar de estos factores es que *no* son linealmente independientes, pues deben satisfacer la ecuación

$$L^{(1)} + L^{(2)} + L^{(3)} = 1. \quad (2.52)$$

Asimismo, de la igualdad anterior y de la simetría que una esfera posee, se concluye que para este tipo de partículas

$$L_{esfera} = L^{(1)} = L^{(2)} = L^{(3)} = 1/3,$$

independientemente de sus dimensiones.

Ahora, para $\xi \gg a^2$ sucede que

$$\int_\xi^\infty \frac{dq}{(c^2 + q)f(q)} \approx \int_\xi^\infty \frac{dq}{q^{5/2}} = \frac{2}{3}\xi^{-3/2}.$$

De modo que el comportamiento asintótico de Φ_p está descrito por la expresión

$$\Phi_p \sim \frac{E_0 \cos \theta}{r^2} \frac{\frac{abc \varepsilon_1 - \varepsilon_m}{3 \varepsilon_m}}{1 + \frac{L^{(3)}(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)}{\varepsilon_m}}. \quad (2.53)$$

De donde se deduce que el efecto de \mathbf{E}_0 es generar un dipolo

$$\mathbf{p} = 4\pi\varepsilon_m abc \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{3\varepsilon_m + 3L^{(3)}(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)} \mathbf{E}_0$$

y por lo tanto, la polarizabilidad en la dirección $\hat{\mathbf{z}}$ es

$$\alpha^{(3)} = V \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L^{(3)}(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)},$$

con $V = \frac{4\pi}{3}abc$ el volumen del elipsoide. Dado que la dirección $\hat{\mathbf{z}}$ se eligió sólo para tratar un ejemplo específico, pero fuera de eso no tienen ningún papel especial, podemos concluir que la polarización en una dirección arbitraria i , *paralela* a algún eje cartesiano es

$$\alpha^{(i)} = V \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L^{(i)}(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)}. \quad (2.54)$$

2.3.2. Elipsoides anidados

Lo más importante del método de aproximación cuasiestática es que también permite resolver *exactamente* el problema de dos elipsoides anidados, concéntricos y *cofocales* con permitividades ε_1 (elipsoide interior) y ε_2 (elipsoide exterior), tal y como se muestra en la Fig. 2.6. El sistema de coordenadas se definirá de acuerdo a los semi-ejes a_1 , b_1 , y c_1 del elipsoide interno, *i.e.*

$$\frac{x^2}{a_1^2 + \xi} + \frac{y^2}{b_1^2 + \xi} + \frac{z^2}{c_1^2 + \xi} = 1, \quad -c_1^2 < \xi < \infty;$$

y las expresiones correspondientes para η y ζ . El elipsoide externo tiene semi-ejes a_2 , b_2 y c_2 , que cumplen con la relación $a_1^2 + t = a_2^2$, $b_1^2 + t = b_2^2$ y $c_1^2 + t = c_2^2$, que es lo que garantiza que los elipsoides sean cofocales. Si definimos la función

$$G(\eta, \zeta) = \left[\frac{(c_1^2 + \eta)(c_1^2 + \zeta)}{(a_1^2 - c_1^2)(b_1^2 - c_1^2)} \right]^{1/2},$$

ya Φ_1 , Φ_2 , y Φ_3 representan a los potenciales en la región interna, intermedia y externa de ambos elipsoides, respectivamente, entonces el potencial puede escribirse como

$$\Phi = \begin{cases} \Phi_1 = C_1 F_1(\xi) G(\eta, \zeta), & -c_1^2 < \xi < 0; \\ \Phi_2 = [C_2 F_1(\xi) + C_3 F_2(\xi)] G(\eta, \zeta), & 0 < \xi < t; \\ \Phi_3 = \Phi_0 + C_4 F_2(\xi) G(\eta, \zeta), & t < \xi. \end{cases}$$

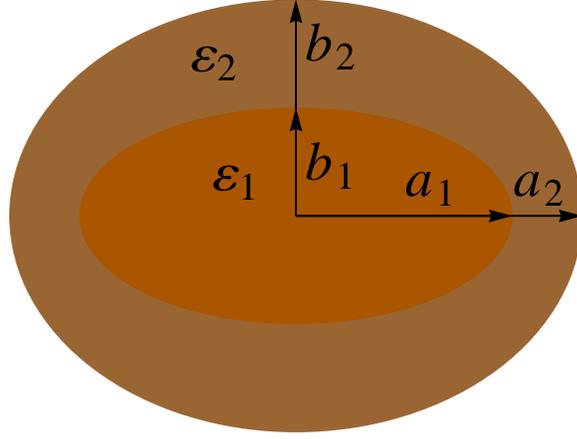


Figura 2.6: Elipsoides cofocales anidados (o CNS elipsoidal).

Igual que para el caso anterior, F_1 y F_2 están definidas por (2.49) y la función $f(q)$, que aparece contenida en la segunda de éstas, ahora está dada por (2.47), tomando $a = a_1$, $b = b_1$ y $c = c_1$. Nótese que tanto F_1 como F_2 aparecen en la expresión para el potencial en la región intermedia, pues en ella no hay ninguna razón *a priori* para descartar alguna de estas funciones.

Una vez más, las constantes C_1 , C_2 , C_3 y C_4 se determinan a partir de las condiciones de frontera que debe satisfacer el potencial:

$$\Phi_1(0, \eta, \zeta) = \Phi_2(0, \eta, \zeta), \quad (2.55a)$$

$$\varepsilon_1 \frac{\partial \Phi_1}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = \varepsilon_2 \frac{\partial \Phi_2}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0}, \quad (2.55b)$$

$$\Phi_2(t, \eta, \zeta) = \Phi_3(t, \eta, \zeta), \quad (2.55c)$$

$$\varepsilon_2 \frac{\partial \Phi_2}{\partial \xi} \Big|_{\xi=t} = \varepsilon_m \frac{\partial \Phi_3}{\partial \xi} \Big|_{\xi=t}. \quad (2.55d)$$

Para encontrar la polarizabilidad, únicamente es necesario hallar el valor de C_4 . Utilizando *Mathematica* y reduciendo las expresiones obtenidas se llegó al resultado

$$C_4 = \frac{V_2 E_0}{2} \times \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_m)(L_1^{(3)} - fL_2^{(3)}) + \varepsilon_2 [f(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) + (\varepsilon_2 - \varepsilon_m)]}{L_2^{(3)} \left[L_1^{(3)} + f(1 - L_2^{(3)}) \right] (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_m) + \varepsilon_m \varepsilon_2 (1 - L_1^{(3)} - L_2^{(3)}) + L_1^{(3)} \varepsilon_1 \varepsilon_m + L_2^{(3)} \varepsilon_2^2}.$$

De donde se obtiene finalmente que, al generalizar para cualquier dirección i , la polarizabilidad de este sistema es¹¹

$$\alpha_{CNS}^{(i)} = V_2 \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_m) \left[\varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \left(L_1^{(i)} - fL_2^{(i)} \right) \right] + f\varepsilon_2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\left[\varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \left(L_1^{(i)} - fL_2^{(i)} \right) \right] \left[\varepsilon_m + (\varepsilon_2 - \varepsilon_m)L_2^{(i)} \right] + fL_2^{(i)} \varepsilon_2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}; \quad (2.56)$$

donde $L_1^{(i)}$ y $L_2^{(i)}$ son los factores de depolarización del elipsoide interno y externo, respectivamente, en la dirección i . Como se había anticipado, si en la expresión anterior se sustituye $L_1^{(i)} = L_2^{(i)} = 1/3$ se recupera la polarizabilidad de una esfera anidada, Ec. (2.39).

Uno de los resultados más sobresalientes de este trabajo, es que la ecuación anterior también puede deducirse *exactamente* usando medio efectivo (o EMT, por las siglas de Effective Medium Theory) dentro del esquema presentado en el Capítulo 5, el cual incluye una ligera modificación a la ecuación de Maxwell Garnett para calcular la permitividad efectiva, ε_{eff} .

Finalmente, ya que se conoce la polarizabilidad del sistema, en alguna de las tres direcciones posibles, las eficiencias y secciones de extinción, absorción y esparcimiento pueden calcularse usando de nuevo las Ecs. (2.35) y (2.36).

¹¹ $f = \frac{a_1 b_1 c_1}{a_2 b_2 c_2}$; los elipsoides interno y externo tienen volúmenes $V_1 = \frac{4\pi a_1 b_1 c_1}{3}$ y $V_2 = \frac{4\pi a_2 b_2 c_2}{3}$, respectivamente.

2.3.3. Partículas esferoidales

Para terminar este capítulo se comentará acerca del problema de esparcimiento por esferoides. En primer lugar, si se sigue trabajando en el régimen cuasiestático, todos los resultados obtenidos para elipsoides siguen siendo válidos, pues los esferoides son un caso particular de este tipo de cuerpos, en el que dos de los semi-ejes tienen la misma longitud. Esta propiedad sirve para dividir a los esferoides en dos grupos: *prolatos*, en los que $b = c$ y por lo tanto $L^{(2)} = L^{(3)}$; y *oblatos*, para los que se cumple $a = b$ y $L^{(1)} = L^{(2)}$.

De hecho, la propiedad más notable de los esferoides es que para ellos sí es posible encontrar expresiones cerradas, en términos de funciones elementales, para sus factores de depolarización [2,17]. Para esferoides prolatos se tiene

$$L_1 = \frac{1 - e^2}{e^2} \left(-1 + \frac{1}{2e} \ln \frac{1 + e}{1 - e} \right); \quad e^2 = 1 - \frac{b^2}{a^2}. \quad (2.57a)$$

Mientras que para esferoides oblatos la expresión correspondiente es

$$L_1 = \frac{g(e)}{2e^2} \left(\frac{\pi}{2} - \arctan g(e) \right) - \frac{g^2(e)}{2}; \quad g(e) = \left(\frac{1 - e^2}{e^2} \right)^{1/2}, \quad e^2 = 1 - \frac{c^2}{a^2}. \quad (2.57b)$$

Los otros factores de depolarización se pueden obtener usando (2.52).

Por otro lado, cuando la partícula tiene un tamaño que no permite aplicar la aproximación cuasiestática, el mayor grado de simetría de un esferoide, permite resolver el problema de encontrar los campos electromagnéticos que satisfacen (2.9a). En otras palabras, es posible resolver el problema de esparcimiento de luz por un esferoide de tamaño arbitrario, lo que equivale a encontrar los campos \mathbf{E} y \mathbf{H} que satisfacen la ecuación de onda vectorial. Esto quiere decir que se tiene una extensión de la Teoría de Mie para partículas esferoidales.

Sin embargo, a pesar de ser un problema análogo al que se describió en la Sec. 2.2.1, su solución es más complicada y de hecho no pueden encontrarse expresiones cerradas para el campo eléctrico del tipo (2.19). La dificultad principal radica en que los sistemas

de ecuaciones resultantes, de donde se obtendrían los coeficientes análogos a_b , b_n , c_n y d_n que aparecen en (2.19), no pueden reducirse a expresiones como (2.23); en vez de estos coeficientes se obtienen factores que han de expresarse en términos de vectores y matrices de dimensión *infinita*. Es decir, al escribir el campo eléctrico y magnético como una suma de varios modos, cada uno de los cuales satisface la ecuación de onda vectorial, se llega a una expansión cuyos términos contienen coeficientes que sólo pueden escribirse en términos de vectores y matrices infinitos¹².

Esta diferencia tan sustancial se debe (únicamente) a que los armónicos esferoideales – producto de haber resuelto la ec. de onda en este tipo de coordenadas– son un conjunto de funciones completas pero *no* ortogonales. De esta (desafortunada) propiedad se desprende la imposibilidad de encontrar expresiones cerradas para cada coeficiente de la expansión del campo eléctrico en términos de las funciones armónicas vectoriales, pues todos los modos son relevantes y tienen cierto peso en el valor de cada coeficiente.

Respecto a este problema, probablemente la referencia más completa, detallada y actualizada es *Spheroidal Wave Functions in Electromagnetic Theory* de Li, Kang y Leong, Ref. [24]. Este libro contiene expresiones explícitas para cada uno de los “coeficientes vectoriales” mencionados, además de indicar varios criterios sobre cuántas entradas es necesario considerar para obtener resultados válidos numéricamente. Estos criterios dependen principalmente del tamaño de la partícula en cuestión y también aplican para las matrices relacionadas a estos vectores. Como comentario final: en [32] y [33] también puede encontrarse el problema de esparcimiento por un esferoide y varias propiedades de las funciones esferoideales. Para más aplicaciones de este tipo de partículas puede consultarse [25–27].

¹² En la bibliografía consultada no se encontró ningún método que permita reducir las expresiones de estos coeficientes a formas más sencillas y sobre todo finitas.

Capítulo 3

Plasmones de Bulto y Plasmones de Superficie

En el Capítulo 1 se dedujeron expresiones para la permitividad de los materiales – metales en especial– asumiendo que los electrones en ellos podían desplazarse debido a la presencia de un campo eléctrico externo, como se ilustra en la Fig. 3.1. En esta deducción se asumió que toda la nube electrónica oscilaba *en fase*, a una frecuencia ω_p u $\tilde{\omega}_p$, dependiendo de si se trataba de electrones libres o de la contribución de interbanda, respectivamente. Ahora nos enfocaremos en el estudio de estas oscilaciones electrónicas y se tratarán de derivar algunas de sus propiedades, no para estudiar la respuesta de los materiales a campos eléctricos sino para reconocer que estas oscilaciones representan, en sí mismas, modos de oscilación del campo electromagnético. Estos modos de oscilación, o más precisamente, los cuantos asociados a los modos es lo que se conoce como *plasmones*.

En este capítulo se presenta brevemente y de manera introductoria el tema de plasmónica, resaltando en particular los conceptos que serán de utilidad para este trabajo: plasmones (-polaritones) de superficie, o SPP por las siglas en inglés de *Surface Plasmons-Polaritons*; y plasmones de superficie localizados, o LSP, por las iniciales de *Localized Surface Plasmon*. Además se identifican varias propiedades que distinguen a estos dos

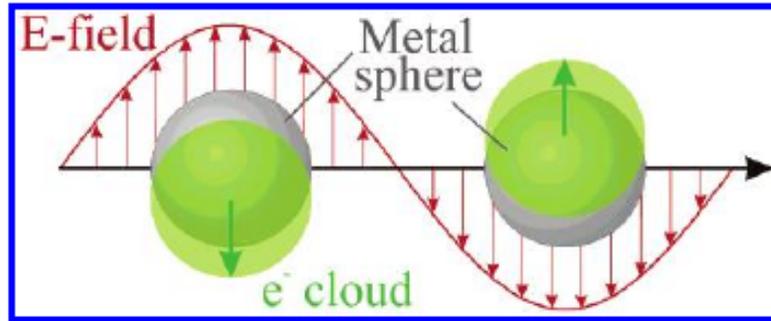


Figura 3.1: Esquema de un plasmón de volumen. Nótese que el desplazamiento de la nube electrónica es antiparalelo a \mathbf{E} . Imagen tomada de [15].

tipos de plasmones superficiales de los plasmones de *bulto* o de *volumen*.

Se comienza estudiando este último tipo de plasmones, para después describir los SPP en interfaces planas y posteriormente a los LSP en nanopartículas, para así hacer la conexión con la teoría de esparcimiento de luz por partículas descrita en las Secs. 2.2.2 y 2.3.1. Respecto a este último punto, la variedad de fenómenos que se relacionan con los SPP, y en particular con los LSP, sólo pueden observarse al tratar con sistemas cuyas dimensiones sean del orden de nm . Pues aunque las ecuaciones de Maxwell son válidas para escalas mucho mayores, sólo al combinar estos tamaños nanométricos con los valores de las funciones dieléctricas en el rango visible podrán producirse las resonancias plasmónicas de modo que sean dominantes:

The existence of plasmons is characteristic of the interaction of metal nanostructures with light. Similar behavior cannot be simply reproduced in other spectral ranges using the scale invariance of Maxwell's equations since the material parameters change considerably with frequency. Specifically, this means that model experiments with, for instance, microwaves and correspondingly larger metal structures cannot replace experiments with metal nanostructures at optical frequencies¹.

Para comenzar, se mencionan algunas de las aplicaciones que se han desarrollado en el

¹ Tomado de [3, p. 378].

área de plasmónica. En particular, las resonancias plasmónicas han sido de gran utilidad como marcadores biológicos para detectar tejidos dañados por cáncer ^[10,16,34], así como para tratar esta enfermedad ^[35]. Además, estas mismas resonancias y el aumento del campo eléctrico en la superficie de las nanoestructuras – ver. Sec. 3.2.2 – se han usado para desarrollar sondas con distintos usos en imagenología (*imaging*) que proporcionan información química, estructural y morfológica de los sistemas ^[16,35,36], incluidos algunos casos de *biosensing*. También se ha encontrado que sustratos que contienen nanopartículas (NP) ayudan para aumentar en varios órdenes de magnitud la señal registrada en Espectroscopía Raman ^[15,36,37] y se ha investigado su uso en otros tipos de espectroscopía ^[3,15,38]. Otra vertiente que se ha examinado es utilizar nanopartículas como un mecanismo para mejorar la eficiencia de celdas solares (de 10 – 15 %) o igualmente desarrollar tecnología *fototérmica*, aprovechando las enormes secciones de absorción accesibles con la sintonía de las resonancias ^[16]. Aparte, la gran sensibilidad de los SPP al índice de refracción del medio externo ^[2,15] los hacen excelentes candidatos como instrumentos de medición en crecimiento de películas delgadas, siendo capaces de detectar películas de tan sólo 3 *nm* de grosor ^[3]. Se han desarrollado sistemas de almacenamiento de información y *displays* que son selectivos a la longitud de onda de la luz ^[16] basados en la gran capacidad de sintonización de las nanoestructuras. Esto quiere decir que iluminando estos componentes con luz de un color en específico puede leerse cierto fragmento de información u observarse una imagen en particular, que serán distintos si se cambia el color de iluminación. Para un *review* sobre este tema puede consultarse ^[16] y ^[39]. Si se busca una exposición más detallada están ^[3] y ^[38].

3.1. Plasmones de Volumen

Las propiedades de los plasmones *de volumen* pueden deducirse a partir de primeros principios, únicamente asumiendo que el material en que se propagan no presenta magnetización y tiene una función dieléctrica ϵ que permite describirlo como un medio lineal,

i.e. ^[39]

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon(\mathbf{r}, t)\varepsilon_0\mathbf{E}(\mathbf{r}, t). \quad (3.1)$$

De hecho, puede partirse de las Ecs. de Maxwell en ausencia de fuentes. Como se desarrolló al principio de la Sec. 2.2.1, usando estas ecuaciones puede llegarse a que el campo eléctrico cumple la igualdad

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2}. \quad (3.2)$$

De manera que (3.1) y (3.2) describen la respuesta de un material a un campo \mathbf{E} y el campo mismo dentro de él². Aquí es importante notar que la respuesta del material puede tener un carácter *no-local*, debido a que en la polarización del medio en cierto punto \mathbf{r} influyen tanto el campo externo como la polarización de puntos cercanos en un tiempo anterior, pues los efectos en los alrededores tardan cierto tiempo en manifestarse en \mathbf{r} . Esto nos lleva a la conclusión de que \mathbf{D} debe expresarse realmente en términos de funciones tipo δ de Dirac o funciones impulso, ε , ^[38]:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \int \varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')\mathbf{E}(\mathbf{r}', t')d\mathbf{r}'dt'. \quad (3.3)$$

Luego, dado que nos interesa analizar los *modos* de propagación del campo en el medio, asociados a desplazamientos en la nube electrónica, conviene utilizar análisis de Fourier y expresar la relación anterior en el dominio de frecuencias, ω , y vectores de onda, \mathbf{k} . Con esta herramienta lo que se consigue es descomponer a \mathbf{E} en ondas planas de estas mismas características, de manera que la expresión anterior puede reescribirse como ^[38]

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon_0\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega). \quad (3.4)$$

Asimismo, un resultado básico del análisis de Fourier es que los operadores ∇ y $\frac{\partial}{\partial t}$

²La otra condición para describir completamente a \mathbf{E} es especificar su divergencia, pero como se asumió que no hay fuentes, $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$.

pueden sustituirse por $i\mathbf{k}$ y $-i\omega$, respectivamente. De modo que al usar la identidad ^[20] $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}$, la ec. (3.2) puede reescribirse como

$$\mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}) - k^2 \mathbf{E} = -\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}, \quad (3.5)$$

donde se ha usado (3.4) para sustituir \mathbf{D} , $c^2 = \frac{1}{\mu_0 \varepsilon_0}$ y $k = |\mathbf{k}|$. Para ondas transversales debe cumplirse que $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0$ y por lo tanto la última ecuación implica que

$$k^2 = \varepsilon(\mathbf{k}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (3.6)$$

Esta es la *relación de dispersión general* que deben satisfacer los modos de oscilación de la nube electrónica asociados a un campo eléctrico con vector de onda \mathbf{k} y frecuencia ω .

Por otro lado, cabe esperar que el campo eléctrico tenga una influencia mayor en los electrones libres del material, por lo cual su respuesta puede modelarse en buena aproximación usando el modelo de Drude, Eq. (1.6), que en caso de amortiguamiento muy pequeño ($\Gamma\omega \ll 1$) se reduce simplemente a

$$\varepsilon(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (3.7)$$

siendo ω_p la frecuencia natural de oscilación de la nube electrónica. Además, para hacer a esta ecuación compatible (funcionalmente) con (3.5) se ha supuesto que $\mathbf{k} = 0$, lo que equivale al límite $\lambda \rightarrow \infty$, *i.e.* se trata del límite cuasiestático. Insertando esta expresión en (3.6) se llega a la relación de dispersión para plasmones de volumen

$$\omega^2 = \omega_p^2 + k^2 c^2. \quad (3.8)$$

De esta ecuación es evidente que si $\omega \leq \omega_p$ no puede haber propagación de ondas electromagnéticas *transversales* ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0$), en tanto que si $\omega > \omega_p$ la propagación sí es posible. Esta es una restricción a la región del espectro electromagnético utilizable para la excitación de plasmones.

Más aún, dado que las oscilaciones de los electrones son (anti-)paralelas a la dirección de \mathbf{E} – Fig. 3.1 –, éstas serán perpendiculares a \mathbf{k} y por lo tanto a la dirección de propagación de la onda electromagnética asociada a \mathbf{E} . Esto quiere decir que los plasmones de volumen corresponden a modos de oscilación *longitudinales*, lo que nos lleva a la propiedad más importante de este tipo de oscilaciones de la nube electrónica: los plasmones de volumen *no* se acoplan al campo electromagnético transversal. [38]

3.2. Plasmones de Superficie

A continuación se estudiarán los plasmones de superficie, cuya propiedad principal es que éstos sí pueden acoplarse a una onda electromagnética, en contraste con los plasmones de volumen descritos en la sección anterior. También tienen la característica de poder desplazarse a lo largo de la superficie, lo que resulta en el epíteto de “polaritón”, aunque éste adjetivo también puede usarse para resaltar el acoplamiento con el campo electromagnético [3]. De ahí el nombre de *surface-plasmon-polariton*, que de ahora en adelante se denotará como SPP o simplemente como plasmón de superficie.

Antes de comenzar, se justifica el desarrollo que se sigue a lo largo de toda esta sección. Según se dijo, los plasmones son oscilaciones de la nube electrónica usualmente producidas por la presencia de un campo eléctrico externo. Lo que se busca estudiar a continuación son los *modos del campo electromagnético* que pueden acoplarse con dichas oscilaciones. Esto quiere decir que para describir estos modos, deberán resolverse las Ecuaciones de Maxwell, o de Laplace si se trabaja en el régimen cuasiestático, para poder encontrar los campos permitidos. Luego, la parte del acoplamiento con la nube electrónica se incluye al considerar la permitividad de los materiales relevantes en cada sistema. En otras palabras, un SPP se estudia planteando el problema como uno de electrodinámica en la materia, cuya solución involucra las funciones dieléctricas de los materiales presentes. De hecho, como se verá a continuación en todos los casos analizados, las expresiones resultantes para el campo electromagnético contienen términos que incluyen las permitividades de los

medios involucrados, lo que equivale a representar los modos de propagación en términos de las funciones de respuesta de los materiales.

3.2.1. Plasmones de superficie en interfaces planas

El caso más sencillo de analizar es el de los modos de propagación del campo electromagnético que existen en la superficie que separa dos materiales de permitividad ε_1 y ε_2 . Por simplicidad se asume que ambos materiales son isotrópicos, homogéneos y lineales, de manera que $\varepsilon_j = \varepsilon_j(\omega)$, $j = 1, 2$; es decir, la permitividad sólo es función de la frecuencia de la luz incidente pero no de la posición en alguno de los medios. Un diagrama del problema a resolver se muestra en la Fig. 3.2. Bajo estas suposiciones, la ec. (3.2) puede reescribirse como

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega) \mathbf{E} = 0; \quad (3.9)$$

asumiendo que $\varepsilon = \varepsilon_1$ si $z < 0$, $\varepsilon = \varepsilon_2$ si $z > 0$ y que la interfaz que separa ambos medios se encuentra en $z = 0$. Además se supondrá que la permeabilidad de todos los materiales es despreciable, pues la respuesta magnética de los materiales estudiados en este trabajo puede ignorarse en comparación con su respuesta a campos eléctricos.

Como se muestra de manera detallada en [38], sólo es necesario considerar ondas con polarización p (o modos TM), lo que con la orientación mostrada en la Figura 3.2 equivale a un campo eléctrico sin ninguna componente paralela a $\hat{\mathbf{y}}$. Aparte, la localización de modos superficiales debe estar reflejada en un decaimiento exponencial de la intensidad del campo al penetrar en cualquiera de los dos medios. Ignorando de momento este último aspecto, una solución a (3.9) es [3]

$$\mathbf{E}_j = \begin{pmatrix} E_{j,x} \\ 0 \\ E_{j,z} \end{pmatrix} e^{ik_x x - i\omega t} e^{ik_{j,z} z}; \quad j = \begin{cases} 1, & z < 0; \\ 2, & z > 0. \end{cases} \quad (3.10)$$

En esta ecuación $\mathbf{k}_j = (k_x, k_y, k_{j,z})$ es el vector de onda asociado al campo \mathbf{E}_j en el medio

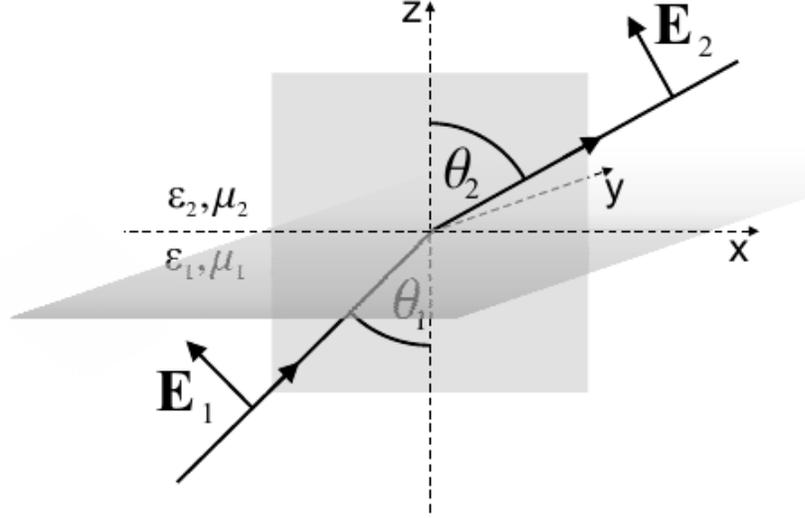


Figura 3.2: Diagrama para estudiar un SPP. También se define el sistema de coordenadas que se usará para abordar el problema.

j . Para continuar, recordemos que por hipótesis no se tiene carga libre, lo que equivale a $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$, que según la forma de \mathbf{E} dada por la ecuación anterior se traduce en

$$k_x E_{j,x} + k_{j,z} E_{j,z} = 0, \quad j = 1, 2; \quad (3.11)$$

al aplicar explícitamente el operador de divergencia. Después, las condiciones de continuidad que deben satisfacer las componentes tangenciales y normales de \mathbf{E} son

$$E_{1,x} - E_{2,x} = 0, \quad (3.12a)$$

$$\varepsilon_1 E_{1,z} - \varepsilon_2 E_{2,z} = 0. \quad (3.12b)$$

El conjunto de ecuaciones representado por (3.11) y (3.12) forma un sistema de ecuaciones homogéneo que sólo posee una solución no trivial cuando su determinante es

distinto de cero. Esto ocurre, cuando se satisface

$$\varepsilon_1 k_{2,z} - \varepsilon_2 k_{1,z} = 0, \quad (3.13)$$

o bien para $k_x = 0$. Sin embargo esta segunda opción impide que haya propagación en la dirección $\hat{\mathbf{x}}$, que es justamente lo que se quiere describir en este caso, por lo cual esta posibilidad se ignorará en todo lo sucesivo. Además, la conservación del momento (transportado por el campo electromagnético) lleva a una segunda ecuación que los vectores de onda deben satisfacer, a saber ^[3]

$$k_x^2 + k_{j,z}^2 = \varepsilon_j k^2, \quad j = 1, 2, \quad (3.14)$$

donde $k = \omega/c = 2\pi/\lambda$ es el vector de onda de la luz en el vacío.

De las dos últimas ecuaciones se llega a la relación de dispersión que satisfacen los modos de propagación *superficiales* permitidos en cada medio:

$$k_x^2 = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{\omega^2}{c^2}, \quad (3.15a)$$

$$k_{j,z}^2 = \frac{\varepsilon_j}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (3.15b)$$

De donde pueden deducirse las condiciones que deben tener las funciones dieléctricas de los materiales para que los SPP puedan existir, ya que como se busca que la intensidad de \mathbf{E} se atenúe en cada medio, o, equivalentemente,

$$E_{j,z} \sim e^{-k_{j,z} z},$$

la componente z de \mathbf{k} deberá ser imaginaria, según se concluye de (3.10). Para que esto ocurra, las permitividades deben cumplir con las desigualdades

$$\text{Re} \{ \varepsilon_1(\omega) \cdot \varepsilon_2(\omega) \} < 0, \quad (3.16a)$$

$$\text{Re} \{ \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega) \} < 0. \quad (3.16b)$$

Estas desigualdades indican que para tener un plasmón de superficie la permitividad de un medio debe ser *negativa y de valor absoluto grande*. Recordando los valores de $\text{Re}(\varepsilon_{\text{Au}})$ de la Fig. 1.1, vemos que los metales nobles, como oro, plata y cobre cumplen precisamente con este requisito en un amplio rango de longitudes de onda.

Para analizar más detalladamente algunas propiedades de los SPP vamos a suponer que el medio 1 es un metal cuya función dieléctrica es un número complejo de la forma

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1' + i\varepsilon_1'',$$

con ε_1' y ε_1'' cantidades reales que dependen de ω , en tanto que el medio 2 es un material cuya permitividad es un número real y constante³. Entonces, con estas hipótesis, la componente x del vector de onda también será un número complejo $k_x = k_x' + ik_x''$, cuya parte real determinará la longitud de onda del SPP, mientras que la parte imaginaria estará relacionada con la atenuación [3]. Bajo la suposición de que $|\varepsilon_1''| \ll |\varepsilon_1'|$, tal y como pasa para los metales nobles, k_x' y k_x'' pueden aproximarse por

$$k_x' \approx \sqrt{\frac{\varepsilon_1' \varepsilon_2}{\varepsilon_1' + \varepsilon_2}} \frac{\omega}{c}, \quad (3.17a)$$

$$k_x'' \approx \sqrt{\frac{\varepsilon_1' \varepsilon_2}{\varepsilon_1' + \varepsilon_2}} \frac{\varepsilon_1'' \varepsilon_2}{2\varepsilon_1'(\varepsilon_1' + \varepsilon_2)} \frac{\omega}{c}; \quad (3.17b)$$

de donde se obtiene que la longitud de onda del SPP es

$$\lambda_{SPP} = \frac{2\pi}{k_x'} \approx \sqrt{\frac{\varepsilon_1' + \varepsilon_2}{\varepsilon_1' \varepsilon_2}} \frac{c}{\omega}. \quad (3.17c)$$

Con estas aproximaciones pueden calcularse las longitudes de decaimiento característi-

³ Esta condición sobre el medio 2 puede relajarse y permitir que también tenga una dependencia con la frecuencia, siempre y cuando $\text{Im}\{\varepsilon_2\} \approx 0$. Pero por las relaciones de Kramers-Kronig no puede darse el caso de que $\text{Im}\{\varepsilon_2\}$ sea *exactamente* igual a 0 y al mismo tiempo se cumpla $\varepsilon_2 = \varepsilon_2(\omega)$.

cas, d , que no son sino la distancia que la luz se propaga en alguna dirección antes de que E disminuya por un factor de e^{-1} . Para empezar, en la dirección $\hat{\mathbf{x}}$ – es decir, la dirección de propagación del plasmón se superficie– la longitud de decaimiento puede calcularse como $d_x = 1/k_x''$. Con datos de ε característicos para oro y plata, y tomando $\varepsilon_2 = 1$, se encuentra que ^[3]

$$d_{x_{Au}} \sim 10 \mu m; \quad (3.18a)$$

$$d_{x_{Ag}} \sim 60 \mu m. \quad (3.18b)$$

Por otro lado, usando (3.15b) para encontrar $k_{1,z}$ y $d_z = 1/k_z$ para las longitudes de decaimiento en la dirección $\hat{\mathbf{z}}$, se obtiene, para los mismos materiales

$$d_{z_{Au}} \sim 30 \text{ nm}; \quad (3.19a)$$

$$d_{z_{Ag}} \sim 20 \text{ nm}. \quad (3.19b)$$

Es muy interesante comparar estos valores de d , pues como puede apreciarse claramente de (3.18), las longitudes de decaimiento para los SPP son *mayores por 3 órdenes de magnitud* que las mismas cantidades dentro del metal. Más sorprendente aún, asumiendo que el dieléctrico sea aire, $\varepsilon_2 = 1.0$, los valores que se obtienen de d_z para los mismos materiales son 328 y 421 nm, respectivamente; un orden de magnitud *menor* que la del SPP. En otras palabras, para una onda electromagnética, con $\lambda \in (200, 2000) \text{ nm}$ y confinada dentro de dos materiales, resulta mucho más eficiente propagarse *a lo largo de la superficie* de separación que penetrar en cualquiera de ellos – siempre y cuando las permitividades cumplan con (3.16).

Para finalizar esta sección, resulta muy importante mencionar que producir este tipo de plasmones no es sencillo, pues la componente x del vector de onda del SPP debe ser mayor que la magnitud del vector de onda de la luz en el vacío, *i.e.* $k_x > k = \frac{\omega}{c}$. De manera intuitiva, esto se debe a que la luz debe “jalar” a los electrones en la interfaz, para lo cual debe ocupar cierta porción de su momento. Esto puede explicarse a partir

de (3.15a), pues $\left| \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right| > 1$ ya que se ha supuesto que $\varepsilon'_1 < 0$ y $\varepsilon_2 > 0$, de donde se deduce que $\varepsilon'_1 < \varepsilon'_1 + \varepsilon_2$ y por lo tanto, $\left| \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right| > 1$, además de que en general ocurriría que $\varepsilon_2 > 1$ si el medio 2 fuese un dieléctrico. Esta característica ocasiona que los SPP sean complicados de producir en superficies planas. De hecho, no pueden generarse para luz de ninguna frecuencia si ésta incide desde el vacío. Para superar estas dificultades se recurre a arreglos de ondas evanescentes como los que se muestran en la Fig. 3.3. En [3, Sec.12.2.2] se proporcionan ejemplos específicos de estas configuraciones así como detalles de su funcionamiento.

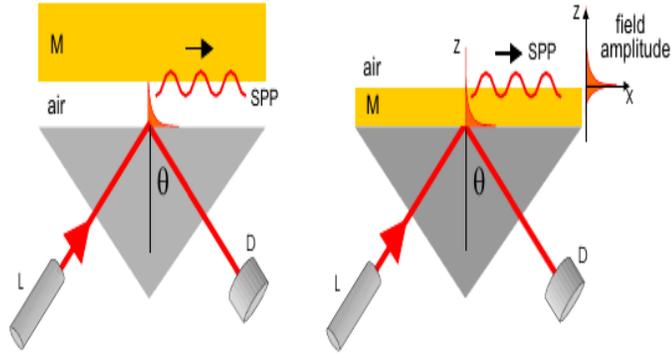
3.2.2. Plasmones de superficie localizados y en nanopartículas

El caso de plasmones de superficie en una interfase plana la propagación es unidimensional. En dos o tres dimensiones también pueden producirse oscilaciones plasmónicas aunque éstas no necesariamente se desplazarán como ocurría para los SPP. En particular, si se trata con nanopartículas, los plasmones estarán confinados a su superficie y por lo tanto localizados, lo que justifica el nombre de *Localized Surface Plamon* (LSP de ahora en adelante). En esta sección, para facilitar el análisis únicamente se abordará el problema en el caso cuasiestático, lo que equivale a resolver la Ecuación de Laplace,

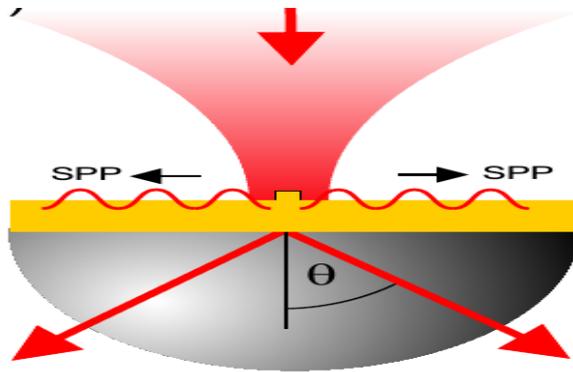
$$\nabla^2 \Phi = 0,$$

para el caso en cuestión. Es decir, en lugar de resolver la ecuación completa que describe al campo eléctrico – Ec. (3.2) –, se buscan únicamente los modos asociados a longitudes de onda muy grandes en comparación con el tamaño de la partícula. Una limitación de este análisis es que las ecuaciones resultantes únicamente describirán el modo dipolar del campo electromagnético.

El caso más sencillo es el de una esfera de radio a sobre la que actúa con campo uniforme $\mathbf{E}_0 = E_0 \hat{\mathbf{z}}$; éste se trató en la Sección 2.2.2. Allí se encontró que si ésta tiene una permitividad ε_1 y está inmersa en un medio con permitividad ε_m el potencial que



(a) Esquema de un SPP producido por onda evanescente en un sustrato metálico.



(b) Esquema de un SPP generado por una nanopartícula irradiada sobre un sustrato metálico.

Figura 3.3: Configuraciones y métodos para producir SPP a partir de ondas evanescentes; imágenes tomadas de [3].

satisface la Ecuación de Laplace es

$$\Phi(r, \theta) = \begin{cases} -E_0 \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} r \cos \theta, & \text{si } r \leq a; \\ -E_0 r \cos \theta + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} \frac{E_0 a^3 \cos \theta}{r^2}, & \text{si } r \geq a. \end{cases} \quad (3.20)$$

El campo asociado a este potencial es

$$\mathbf{E} = \begin{cases} \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} \mathbf{E}_0, & \text{si } r < a; \\ \mathbf{E}_0 + \frac{3\hat{\mathbf{r}}(\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi\varepsilon_m} \frac{1}{r^3}, & \text{si } r > a. \end{cases} \quad (3.21)$$

Como puede verse, el segundo término del campo en la región externa ($r > a$) corresponde exactamente al campo producido por un dipolo \mathbf{p} . Además, agregando el factor $e^{-i\omega t}$, se obtiene la expresión del campo de radiación de un dipolo bajo la aproximación de campo cercano [38]. En la Fig. 3.4 se muestra una gráfica del campo definido por la ecuación (3.21). Se usó $\varepsilon_m = 2.25$ y $\varepsilon_1 = -9.34$, valor que corresponde a la parte real de la permitividad del oro a una longitud de onda de 600 nm .

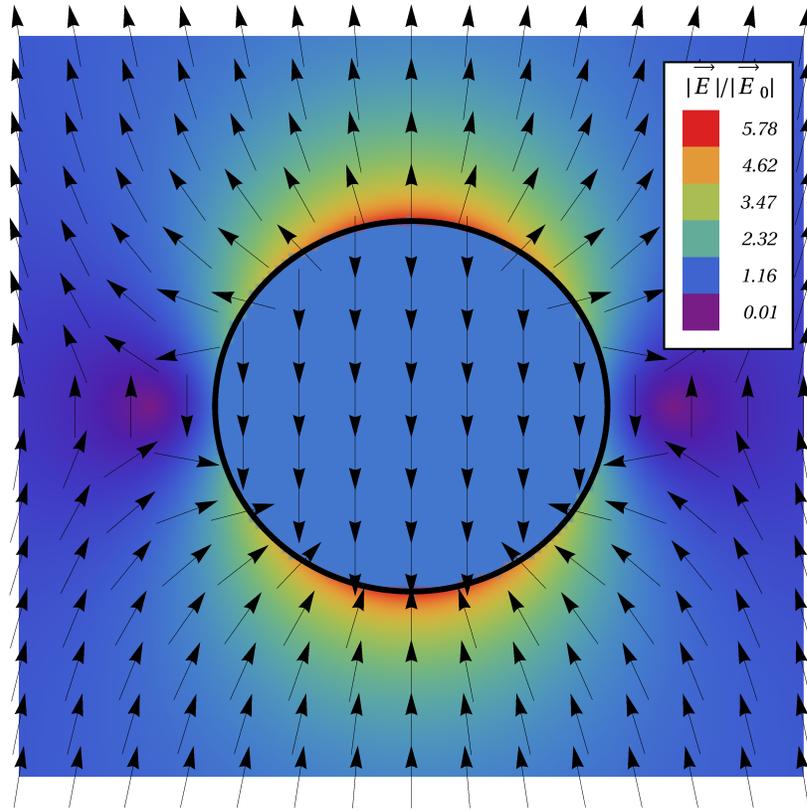


Figura 3.4: Campo eléctrico alrededor de una esfera de 3 nm de radio según (3.21). La intensidad, relativa al campo incidente, \mathbf{E}_0 , se representa por el mapa de color; las flechas únicamente indican la dirección de \mathbf{E} , no su magnitud.

En la gráfica se puede apreciar el carácter dipolar del campo en la región externa de la esfera y la gran intensidad que éste alcanza en su superficie, particularmente en los “polos”. Este aumento de $|\mathbf{E}|$ en la superficie es una de las propiedades principales de los plasmones de superficie y el responsable de la gran cantidad de aplicaciones que se han desarrollado usando nanopartículas en los últimos años.

Finalmente, como ejemplo de un LSP bidimensional se aborda el problema de un cilindro infinito de radio a sobre el que incide un campo \mathbf{E}_0 . Esta geometría se usa para modelar *nano-wires*. Resolviendo la Ecuación de Laplace en coordenadas cilíndricas para este sistema se encuentra que el campo está dado por ^[3]

$$\mathbf{E} = \begin{cases} E_0 \frac{2\varepsilon_m}{\varepsilon_1 + \varepsilon_m} \hat{\mathbf{z}}, & \text{si } r < a; \\ \mathbf{E}_0 + E_0 \frac{a^2}{r^2} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + \varepsilon_m} [(1 - 2 \sin^2 \varphi) \hat{\mathbf{z}} + 2 \sin \varphi \cos \varphi \hat{\mathbf{x}}], & \text{si } r > a. \end{cases} \quad (3.22)$$

Comparando las ecuaciones (3.21) y (3.22) puede verse que las resonancias plasmónicas dependen de la geometría, ocurriendo en $\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m$ en el caso esférico y en $\varepsilon_1 = -\varepsilon_m$ cuando la geometría es cilíndrica. De hecho, también la magnitud del campo eléctrico en la superficie de las partículas tiene dependencia con la geometría, haciéndose más intenso en las puntas o bordes del sistema, como cabría esperarse. Esto puede deducirse del tratamiento para elipsoides de la Sec. 2.3 y en [40] se muestra cómo se intensifica el campo eléctrico en superficies con esta geometría, sobre todo en la dirección del eje mayor.

Capítulo 4

Teoría de Medio Efectivo (EMT)

En este trabajo, todos los resultados se obtuvieron a partir de aplicar una ecuación similar a la que se deriva usando el Modelo de EMT de Maxwell Garnett (MG). A pesar de ser uno de los modelos más sencillos, su aplicación *recursiva* – ver Cap. 5 – lleva a las mismas ecuaciones que las soluciones *exactas* de sistemas sencillos, bajo el régimen cuasiestático, y a resultados muy similares a los publicados en casos más complicados o cuando se usa la Teoría de Mie para partículas esféricas de tamaño arbitrario – Cap. 6.

4.1. Ecuación de Clausius–Mossotti

Hay varios modelos y teorías para encontrar cantidades macroscópicas de materiales (homogéneos o no) a partir de cantidades microscópicas de los mismos. Cada uno de ellos tiene cierto régimen de validez y está enfocado a predecir algunas propiedades del material en cuestión, *e.g.*, propiedades mecánicas, ópticas, térmicas, etc. Para el caso en cuestión estamos interesados en un modelo que permita describir las propiedades ópticas de un material a partir de características más fundamentales (y microscópicas). Dado que asumiremos que todos los materiales empleados no presentan ningún tipo de magnetización, sus propiedades ópticas estarán completamente definidas por su permitividad o función dieléctrica, $\varepsilon(\omega)$. Se asume que el valor de ε depende de la frecuencia de la luz

que incida sobre el material; por eso se especifica que $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$.

Una de las expresiones más sencillas de EMT, conocida como la relación de *Clausius–Mossotti*, nos permite calcular la permitividad *relativa* de un material, ε_r , en términos de la polarizabilidad de sus moléculas, α . Escrita de forma implícita para la permitividad relativa, esta ecuación es

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{n\alpha}{3}; \quad (4.1)$$

siendo n la cantidad de moléculas por unidad de volumen. Para derivar esta ecuación, supongamos que el material está formado por una red cúbica de moléculas y que éstas tienen una polarizabilidad α , por lo que pueden dar lugar a un dipolo \mathbf{p} en cada uno de los puntos de la red. Ahora, si se aplica al material un campo eléctrico externo y uniforme, \mathbf{E}_0 , se desea conocer cuál será el campo eléctrico *local* que experimentará cada uno de los dipolos. Este sistema puede estudiarse dividiéndolo en dos regiones: 1) una cavidad esférica (ficticia) centrada en un dipolo arbitrario; y 2) la región fuera de ella. La cavidad debe tener un radio $R > a_0$, donde a_0 es el parámetro de tamaño de la red. Ahora lo único que hay que hacer es encontrar las diferentes aportaciones al campo eléctrico que hay en cada una de estas regiones y sumarlas al campo externo presente, es decir

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_{in} + \mathbf{E}_{out}. \quad (4.2)$$

Para empezar, podemos suponer la cavidad suficientemente grande de manera que las aportaciones al campo en la región externa, \mathbf{E}_{out} , se deban a cantidades *promedio* con significado *macroscópico*: en especial se tiene en mente la polarización, \mathbf{P} . Con estas restricciones de la escala, puede asumirse sin pérdida de generalidad que \mathbf{P} en la región externa es *uniforme*, pues \mathbf{E}_0 lo es. Por esto mismo, la densidad de carga ligada, ρ_b , es cero, ya que

$$\rho_b = -\nabla \cdot \mathbf{P} = 0.$$

Por lo tanto, toda la contribución proveniente de la región externa se deberá a la densidad superficial de carga, σ_b cuyo valor está dado por: $\sigma_b = \mathbf{P} \cdot \hat{\mathbf{n}}$, siendo $\hat{\mathbf{n}}$ la normal a la

superficie donde se quiere encontrar la carga ligada. Si suponemos que \mathbf{P} es paralela al eje $\hat{\mathbf{z}}$ y recordamos que para una esfera $\hat{\mathbf{n}} = \hat{\mathbf{r}}$, tenemos que

$$\sigma_b = -P \cos \theta,$$

con θ midiendo el ángulo polar; y el signo negativo debido a que \mathbf{P} apunta hacia el interior de la esfera, en tanto que la normal se dirige hacia el exterior. Entonces la contribución de \mathbf{E}_{out} no es sino el campo que se produce en el interior de una esfera con una densidad de carga $\sigma_b = -P \cos \theta$ en su superficie.

Para encontrar este campo resulta más fácil hallar primero el potencial asociado a la misma configuración de carga en una esfera. En principio, éste está dado por

$$\Phi(\mathbf{r}) = \int \frac{\sigma(\theta)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} da,$$

siendo \mathbf{r}' la posición del elemento infinitesimal de carga en su superficie. Sin embargo, resulta más conveniente usar la expresión de $\Phi(\mathbf{r})$ en términos de armónicos esféricos, la cual, dada la simetría azimutal, se reduce únicamente a los polinomios de Legendre multiplicados por potencias de r :

$$\Phi(r, \theta) = \begin{cases} \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta), & \text{si } r \leq R; \\ \sum_{l=0}^{\infty} \frac{B_l}{r^{l+1}} P_l(\cos \theta), & \text{si } r \geq R. \end{cases} \quad (4.3)$$

Si denotamos por Φ_1 y Φ_2 a los potenciales en las regiones $r \leq R$ y $r \geq R$, respectivamente, la continuidad del potencial en la frontera y la discontinuidad del campo eléctrico, debido a la presencia de carga en la superficie (Ley de Gauss), establecen que

$$\Phi_1(R, \theta) = \Phi_2(R, \theta), \quad (4.4a)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial r} - \frac{\partial \Phi_2}{\partial r} \right) \Big|_{r=R} = \frac{\sigma(\theta)}{\epsilon_0}. \quad (4.4b)$$

Dado que $\sigma_b \sim \cos\theta$, al aplicar la propiedad de ortogonalidad de los polinomios de Legendre, sólo los coeficientes A_1 y B_1 de la expansión (4.3) son distintos de cero. De hecho, éstos coeficientes son ^[20]

$$A_1 = -\frac{1}{3\varepsilon_0}P \quad \text{y} \quad B_1 = -\frac{R^3}{3\varepsilon_0}P,$$

de donde se obtiene

$$\Phi(r, \theta) = \begin{cases} -\frac{P}{3\varepsilon_0}r \cos\theta, & r \leq R; \\ -\frac{PR^3 \cos\theta}{3\varepsilon_0 r^2}, & r \geq R. \end{cases} \quad (4.5)$$

Este potencial tiene asociado un campo en la región dentro de la esfera, \mathbf{E}_1 – que a su vez es justamente el campo buscado \mathbf{E}_{out} – dado por

$$\mathbf{E}_{out} = \mathbf{E}_1 = -\nabla\Phi_1 = \frac{1}{3\varepsilon_0}P\hat{\mathbf{z}} = \frac{1}{3\varepsilon_0}\mathbf{P} \quad (4.6)$$

Ahora veamos las contribuciones de la región interna de la cavidad, \mathbf{E}_{in} . Ésta no será sino la suma de cada uno de los dipolos que hay en la red dentro de la cavidad, es decir,

$$\mathbf{E}_{in} = \sum_j \frac{3(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}_j)\mathbf{r}_j - |\mathbf{r}_j|^2 \mathbf{p}}{|\mathbf{r}_j|^5};$$

donde \mathbf{r}_j es la posición del j -ésimo dipolo y la suma se hace sobre el total de los dipolos dentro de la red. Desarrollando los términos y considerando la simetría cúbica del arreglo puede mostrarse ^[41,42] que la suma será cero, pues siempre habrá términos cancelándose mutuamente en una red con esta geometría. Por lo tanto,

$$\mathbf{E}_{in} = 0$$

y la Ec. (4.2), después de sustituir (4.6), se reduce a

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E}_0 + \frac{1}{3\varepsilon_0}\mathbf{P}. \quad (4.7)$$

Por otro lado, recordemos que por la definición de polarización, $\mathbf{P} = n\mathbf{p}$. Y que dado el campo actuando en un dipolo, podemos conocer su magnitud en términos del campo eléctrico local: $\mathbf{p} = \alpha\varepsilon_0\mathbf{E}_{loc}$ ¹. De donde,

$$\mathbf{P} = n\alpha\varepsilon_0\mathbf{E}_{loc}. \quad (4.8)$$

Además, se sabe que para medios lineales se cumple que

$$\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E}_0 = \varepsilon_0\mathbf{E}_0 + \mathbf{P}. \quad (4.9)$$

Entonces, usando (4.8) para eliminar \mathbf{P} de (4.7) y (4.9) se llega a dos ecuaciones que relacionan el campo local con el campo externo:

$$\mathbf{E}_{loc} = \frac{1}{1 - \frac{n\alpha}{3}}\mathbf{E}_0; \quad \text{y} \quad (\varepsilon - \varepsilon_0)\mathbf{E}_0 = n\alpha\varepsilon_0\mathbf{E}_{loc}.$$

de donde puede derivarse, al dividir entre ε_0 y reescribir en términos de la permitividad relativa, ε_r , que

$$\varepsilon_r - 1 = \frac{3n\alpha}{3 - n\alpha};$$

para a su vez usar esta última expresión, sumar 3 de ambos lados, y así encontrar una expresión similar para $(\varepsilon_r + 2)$:

$$\varepsilon_r + 2 = \frac{9}{3 - n\alpha}.$$

Dividiendo la primera entre la segunda de estas dos últimas ecuaciones se llega, finalmente, a (4.1), la relación de Clausius–Mossotti. Antes de continuar, conviene mencionar que esta expresión puede generalizarse al caso en que se tienen distintas moléculas, cada una

¹ La ecuación usual ^[20] de un dipolo es $\mathbf{p} = \alpha\mathbf{E}$, pero en este trabajo se definieron las polarizabilidades de modo que tengan unidades de volumen (ver Cap. 2), por lo que debe agregarse el factor ε_0 para que las unidades sean consistentes.

de permitividad α_j , habiendo n_j de cada una de ellas por unidad de volumen. Además, como $\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$, bajo estas consideraciones, la misma relación indica que la permitividad del material debe satisfacer

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} = \frac{1}{3} \sum_j n_j \alpha_j. \quad (4.10)$$

4.2. Modelo de Maxwell Garnett

Usando los resultados proporcionados por la Ecuación de Clausius–Mossotti puede abordarse ahora un sistema más complicado donde se asume que la cavidad *no es ficticia*, sino que en efecto se tiene una esfera de algún material diferente. A pesar de ser materiales distintos, todo el procedimiento anterior sigue siendo válido, pues las ecuaciones obtenidas para la región interna y externa continúan cumpliéndose; de hecho, lo único que distingue a la esfera del material que la rodea es que ésta tiene una permitividad ε_1 . Es justamente en situaciones como ésta que la teoría de medio efectivo resulta útil, pues ahora se tiene un medio heterogéneo para el cual puede encontrarse su función dieléctrica *efectiva*, ε_{eff} , gracias al formalismo desarrollado.

El modelo de Maxwell Garnett (MG) asume que se tienen varias esferas de radio a y permitividad ε_1 rodeadas por un medio “huésped” (*host medium*) de permitividad ε_h y usa la ecuación de Clausius–Mossotti para construir una manera de calcular ε_{eff} . Aquí conviene resaltar una diferencia conceptual con la información que aporta esta última expresión. En efecto, en la deducción de la Ec. (4.10), se encuentra una manera de relacionar una cantidad macroscópica y *no* conocida, ε , usando propiedades microscópicas, como las polarizabilidades de las moléculas, α_j . El enfoque de MG es distinto en el sentido de que no utiliza este tipo de parámetros microscópicos, sino que partiendo de propiedades macroscópicas y (de entrada) *conocidas*, como ε_1 y ε_h ², establece un método para encontrar una cantidad *promedio*, a saber, ε_{eff} . Ya que se tiene la relación de

² En este sentido, para el modelo de MG es irrelevante la manera como se calculen las funciones dieléctricas de los materiales involucrados: éstas podrían hallarse usando diversos modelos de estado sólido, como el de Drude, o simplemente usar valores experimentales.

Clausius–Mossotti es bastante sencillo obtener la Ecuación del Modelo de MG, basta recordar que para cualquiera de las esferas mencionadas, su polarizabilidad será

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m}. \quad (2.34)$$

y por lo tanto, si en esta última ecuación se hace $\varepsilon_m = \varepsilon_h$ y posteriormente se sustituye en (4.10), al cambiar $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_{\text{eff}}$ y $\varepsilon_0 \rightarrow \varepsilon_h$, se llega a que

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_h}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_h} = f \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_h}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_h} \right); \quad (4.11)$$

donde f es la fracción de llenado de las esferas. Las sustitución $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_{\text{eff}}$ realizada, indica que se busca una permitividad efectiva que produzca una *equivalencia dipolar*, según se expone en [35, 37].

Conviene además encontrar una ecuación análoga cuando la cavidad no es una esfera, sino una elipsoide con semi-ejes a , b , c . En este caso, la entrada i -ésima en la diagonal del tensor de polarizabilidad, $\alpha^{(i)}$, está dada por [17, 29]

$$\alpha^{(i)} = V \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L^{(i)}(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)}; \quad (2.54)$$

donde $L^{(i)}$ es el factor de depolarización asociado al i -ésimo semi-eje y $V = \frac{4\pi}{3}abc$ es el volumen del elipsoide, según se derivó en la Sec. 2.3.1. Entonces, considerando partículas elipsoidales, el modelo de MG establece que también se tendrá un tensor de permitividad efectiva³, con entradas en la diagonal dadas por

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}}^{(i)} - \varepsilon_h}{\varepsilon_h + L^{(i)}(\varepsilon_{\text{eff}}^{(i)} - \varepsilon_h)} = f \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_h}{\varepsilon_h + L^{(i)}(\varepsilon_1 - \varepsilon_h)} \right). \quad (4.12)$$

Para deducir esta ecuación debe seguirse un procedimiento análogo al del caso esférico: expresar el campo local como una superposición de los campos \mathbf{E}_0 , \mathbf{E}_{in} y \mathbf{E}_{out} y

³ Este tensor y el de polarizabilidad son de segundo rango.

posteriormente encontrar un par de ecuaciones que relacionen \mathbf{E}_0 y \mathbf{E}_{loc} . Una vez más, $\mathbf{E}_{in} = 0$, pues éste depende únicamente de las posiciones de los dipolos en la red cúbica y no de la forma de la cavidad. Luego, encontrar \mathbf{E}_{out} vuelve a reducirse a un problema de encontrar el campo generado por una densidad de carga superficial $\sigma_b = \mathbf{P} \cdot \hat{\mathbf{n}}$. Pero en este caso es una condición más complicada de expresar matemáticamente, puesto que ahora $\hat{\mathbf{n}}$ representa el vector normal a una superficie *elipsoidal*. Entonces, si $\mathbf{P} = P\hat{\mathbf{z}}$, se debe hallar la representación del vector $\hat{\mathbf{z}}$ como una combinación lineal de los vectores base (normalizados) $\hat{\xi}$, $\hat{\eta}$, $\hat{\zeta}$ que definen a las coordenadas elipsoidales definidas en el Capítulo 2. Si $\xi = \text{cte.}$ define las superficies de elipsoides cofocales, entonces la normal a cualquiera de ellas es $\hat{\mathbf{n}} = \hat{\xi}$.

El siguiente paso es encontrar el potencial en las dos regiones $\xi \leq 0$ y $\xi \geq 0$, sujeto a condiciones de frontera análogas a (4.4). En vez de resolver este problema por completo, expresando al potencial como una serie de armónicos elipsoidales, podemos notar que, al igual que para la esfera, requerimos que

$$\mathbf{E}_{out} = \mathbf{E}_1 \propto \mathbf{P} = P\hat{\mathbf{z}}.$$

Lo que lleva a que $\Phi_1 \propto -Pz$ y esta es exactamente la dependencia funcional que tenía el potencial definido en la Sec. 2.3.1 en la región dentro del elipsoide. Entonces, podemos usar los potenciales que se encontraron al tratar el problema del esparcimiento de luz por una partícula de esta geometría, omitiendo la contribución asintótica al potencial en la región externa, $r \rightarrow \infty$, contenida en Φ_0 de la Ec. (2.43). Para referencia, el potencial Φ_1 que se busca es básicamente el mismo que el de la Ec. (2.50a), salvo por algunos factores de proporcionalidad. Al aplicar las condiciones de frontera se obtendrá de nuevo la integral que define a los factores de depolarización asociados al eje i , $L^{(i)}$ – Ec. (2.51) –, lo que justifica su presencia en la Ec. (4.12). De manera explícita se obtiene

$$\mathbf{E}_{out} = \frac{L^{(i)}}{\varepsilon_0} \mathbf{P}, \quad (4.13)$$

expresión que claramente se reduce a (4.6) en el caso de una esfera, $L = 1/3$.

Usando esta última ecuación se llega a una relación de Clausius–Mossotti “generalizada” que puede aplicarse a cualquier tipo de geometría ya sea esférica, elipsoidal e incluso esferoidal:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_0 + L^{(i)}(\varepsilon - \varepsilon_0)} = n\alpha^{(i)}, \quad (4.14)$$

dando por supuesto que el campo externo es paralelo al i -ésimo semieje. Al sustituir (2.54) del lado derecho de esta última ecuación, haciendo $\varepsilon_m = \varepsilon_h$ y los cambios $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_{\text{eff}}$ y $\varepsilon_0 \rightarrow \varepsilon_h$, al igual que para el caso esférico, se llega inmediatamente a (4.12).

Para terminar esta parte de Antecedentes se comentan brevemente algunos de los resultados básicos que se obtienen en este trabajo. Primeramente, como se mostrará en la Parte II, la ecuación (4.11) puede emplearse para obtener la permitividad efectiva de sistemas de varios cascarones esféricos concéntricos y con ella calcular las propiedades ópticas de este sistema. Sin embargo, la Ec. (4.12) es *incapaz* de reproducir los resultados análogos para elipsoides. Para extender el modelo de MG a este tipo de geometría, en el Capítulo 5 se propone una versión ligeramente modificada de esta ecuación que permite ampliar la teoría a elipsoides o esferoides y que además arroja la misma expresión para la polarizabilidad que se consigue al resolver el problema exactamente bajo el régimen cuasiestático. También se muestran ejemplos de cómo varía ε_{eff} al aumentar el número de cascarones en un sistema además de contrastar la nueva expresión propuesta con la manera tradicional de emplear EMT, al analizar el valor de ε_{eff} y Q_{ext} calculados con estos dos métodos distintos.

Parte II

MÉTODO Y RESULTADOS

Capítulo 5

Método de Homogeneización

Recursiva: Un nuevo enfoque para calcular ε_{eff}

A partir de este capítulo se presentan los resultados obtenidos en este trabajo, así como la justificación y validez de los mismos. Para comenzar se introduce la ecuación que generaliza el Modelo de Maxwell Garnett a geometrías elipsoidales o esferoidales y se explica por qué resulta más adecuada para los cálculos con teoría de medio efectivo. Además, este nuevo esquema permite hacer una formulación bien sustentada del método de homogeneización interna ^[1] y distinguirlo conceptualmente y con claridad del método tradicional. También permite aplicarlo a sistemas más complicados sin perder información de los materiales que los componen, lo cuál no siempre es posible con el método usual. Los capítulos sucesivos incluyen los cálculos de las propiedades ópticas de varias nanopartículas compuestas por distintos materiales y varios cascarones, y el capítulo final expone las conclusiones a las que se llegó con base en estos resultados. Por último, en el Apéndice se describe detalladamente el procedimiento que se siguió en todos los cálculos e incluye los códigos computacionales relevantes.

5.1. Esquema de Maxwell Garnett *Modificado*: Homogeneización recursiva

Uno de los requisitos para que las Ecs. (4.11) y (4.12) realmente describan la permitividad efectiva del sistema es que las esferas estén alejadas entre sí, de manera que no haya efectos adicionales de polarización debido a su interacción. Esto es equivalente a la condición de que $f \ll 1$. Sin embargo, en el caso de sólo *una* inclusión (ya sea esférica o elipsoidal), estas mismas ecuaciones pueden “arreglarse” de modo que funcionen adecuadamente incluso si $f \rightarrow 1$, como se mostrará a continuación.

Para empezar, supongamos que el material que rodea a la inclusión es finito y tiene la misma forma que la inclusión, tal y como se muestra en la Fig. 5.1a para esferas y 5.1b para elipsoides. En ambas configuraciones, tanto la inclusión como el medio huésped se asumen concéntricos, pero cuando se tienen elipsoides, debe suponerse además que éstos son cofocales¹. A este tipo de configuraciones, con una inclusión como núcleo, rodeado por un solo cascarón de otro material a veces se les denomina CNS, por las siglas en inglés de *conventional nano-shells*.

Ahora, considérese que cualquiera de los CNS está rodeado por un medio dieléctrico ideal de permitividad ε_m . Si en vez de tener CNS tuviéramos partículas homogéneas, las ecs. (2.34) y (2.54) darían la expresión de la polarizabilidad para los dos tipos de geometría. Sin embargo, si asumimos que el Modelo de MG es válido aún cuando el material rodeando a la inclusión tiene dimensiones *finitas*, y puede usarse para encontrar la permitividad efectiva de un sistema núcleo–cascarón, entonces podríamos considerar a los dos tipos de CNS de la Fig. 5.1 como partículas homogéneas de permitividad ε_{eff} . Por lo tanto, sería posible usar las últimas ecuaciones mencionadas para calcular α al sustituir $\varepsilon_1 \rightarrow \varepsilon_{\text{eff}}$ en ellas, según el principio de equivalencia dipolar [35,37]. Para encontrar el valor correspondiente de ε_{eff} mediante (4.11) o (4.12), el núcleo de permitividad ε_1 será tomado

¹ Claramente, la primera figura es un caso particular de la segunda, en la que $a = b = c$; sólo se incluye por completez.

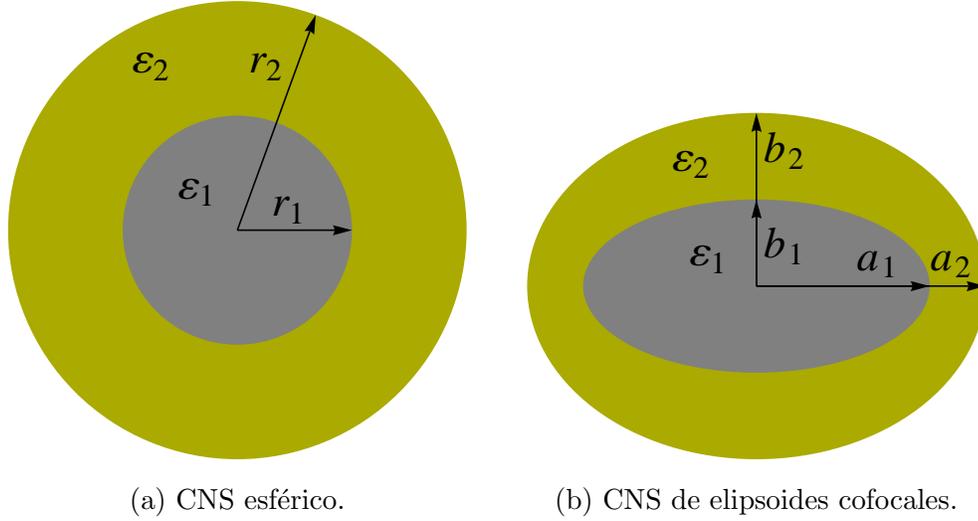


Figura 5.1: Geometrías de una inclusión rodeada por un material *finito*, de la misma geometría.

como una inclusión en el cascarón, que ahora deberá ser considerado como un medio huésped, por lo que deberá asumirse $\varepsilon_h = \varepsilon_2$ en las ecuaciones de MG.

Este procedimiento de sustituir a un CNS por una partícula homogénea de las mismas dimensiones es a lo que se le ha llamado *homogeneización interna* aunque sólo se abordó el problema de un CNS esférico ^[1]. Uno de los resultados más sobresalientes de este proyecto es que se extendió el modelo para sistemas elipsoidales, para lo cual es necesario modificar, ligeramente, la Ecuación de MG – Ec. (4.12) – para este tipo de geometrías. Es decir, se encontró que el Modelo de MG presentado en el capítulo anterior no es aplicable a CNS bajo el método de homogeneización interna; y aunque la modificación a las ecuaciones es trivial, las implicaciones son mucho más sutiles. Además, se concluyó que sólo tiene sentido diferenciar entre homogeneización interna y externa (*i.e.* la manera tradicional de emplear EMT) cuando se trata con este tipo de geometría menos simétrica, pues para configuraciones esféricas la distinción es redundante.

Para describir el modelo que se empleó en este trabajo, primero hay que mencionar la ecuación de EMT que sustituye a (4.12). Supongamos que tenemos un CNS como el de la Fig. 5.1b, con ε_1 y ε_2 las permitividades del núcleo y el cascarón, respectivamente.

Además, sean $L_1^{(i)}$ y $L_2^{(i)}$ los factores de depolarización de los mismos, asociados al i -ésimo eje. La ecuación que se *postula* para calcular la permitividad efectiva del sistema en cuestión es

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}}^{(i)} - \varepsilon_2}{\varepsilon_2 + L_{\text{eff}}^{(i)} (\varepsilon_{\text{eff}}^{(i)} - \varepsilon_2)} = f \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2 + L_1^{(i)} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \right) \quad (5.1)$$

(nótese el cambio, respecto a (4.12), de $L^{(i)} = L_1^{(i)}$ por $L_{\text{eff}}^{(i)}$ en el lado izquierdo de la ecuación). Para empezar, es apreciable que esta última expresión es más simétrica que la anterior, lo cuál será importante cuando se consideren sistemas más complicados, como se hará más adelante. En segundo lugar, dado que para una esfera todos los factores de depolarización son $1/3$, independientemente de su radio, la ecuación anterior se reduce a (4.11) para CNS de configuraciones esféricas y por lo tanto reproduce los resultados desarrollados en la Ref. [1]. Luego, dado que la partícula ya homogeneizada tendrá las mismas dimensiones que el elipsoide mayor, realmente podría sustituirse $L_{\text{eff}}^{(i)} \rightarrow L_2^{(i)}$ y al reescribirla de esta manera, la ecuación resultante para sistemas con varias capas resulta más fácil de interpretar.

Finalmente, la justificación para emplear (5.1), reside en la solución *exacta*² para la polarizabilidad de una partícula como el CNS elipsoidal en cuestión. Para este sistema, la i -ésima entrada en la diagonal del tensor de polarizabilidad es [17]

$$\alpha_{CNS_{elip}}^{(i)} = V_2 \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_m) \left[\varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \left(L_1^{(i)} - f L_2^{(i)} \right) \right] + f \varepsilon_2 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\left[\varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \left(L_1^{(i)} - f L_2^{(i)} \right) \right] \left[\varepsilon_m + (\varepsilon_2 - \varepsilon_m) L_2^{(i)} \right] + f L_2^{(i)} \varepsilon_2 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}; \quad (5.2a)$$

que en el caso de un CNS esférico, de radios interno y externo a_1 y a_2 , se reduce a

$$\alpha_{CNS_{esf}} = 4\pi a_2^3 \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_m)(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + f(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_m + 2\varepsilon_2)}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) + 2f(\varepsilon_2 - \varepsilon_m)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}, \quad (5.2b)$$

² Bajo el régimen cuasiestático, *i.e.* $a, b, c \ll \lambda$

según se mostró en el Capítulo 2 (ver Ecs. (2.39) y (2.56)). Lo que se encontró es que si se usa la ecuación para α de una partícula sencilla y homogénea, ec. (2.34) – esfera – o (2.54) – elipsoide –, sustituyendo ε_1 por $\varepsilon_{\text{eff}}^{(i)}$, calculando esta última cantidad por medio de (5.1), se obtiene *exactamente*, la expresión correspondiente de (5.2).

Por otro lado, utilizando la manera usual de encontrar ε_{eff} , *i.e.* con (4.12), sólo podría reproducirse la expresión para esferas, (5.2b), pero *no* la de elipsoides, pues en este caso $L_2^{(i)}$ sólo aparecería en la ecuación para la polarizabilidad – (2.54) – y no aportaría el peso correspondiente, *desde el punto de vista de medio efectivo*, debido a la geometría de la figura. De hecho, la manera en que se encontró la fórmula correcta para $\varepsilon_{\text{eff}}^{(i)}$ fue inspeccionando la dependencia funcional que debía tener respecto a los factores de depolarización, de manera que reprodujera (5.2a) de manera exacta, y posteriormente deduciendo cuál era la relación tipo EMT equivalente para obtenerla, llegando así a (5.1). De manera explícita, la ecuación para calcular la permitividad efectiva es

$$\varepsilon_{\text{eff}}^{(i)} = \varepsilon_2 \left[1 + \frac{f(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \left(L_1^{(i)} - fL_2^{(i)} \right)} \right]. \quad (5.3)$$

Un último aspecto a resaltar de este desarrollo es que como la ecuación anterior reproduce la solución exacta para la polarizabilidad, y ésta es independiente del valor de la fracción de llenado (f), la validez de (5.3) está asegurada si $f \rightarrow 1$ e incluso si $f = 1$.

Para continuar, consideremos ahora un sistema de varias capas como el que se ilustra en la Fig. 5.2, conocido como MNS (siglas de *multilayered nano-shell*). Supongamos que se tienen N capas, con ε_k y $L_k^{(i)}$ la permitividad y el factor de depolarización de la k -ésima de ellas.

El modelo de EMT que se plantea en este trabajo consiste en generalizar el método descrito para encontrar $\varepsilon_{\text{eff}}^{(i)}$ de un sistema simple (CNS), a uno para calcular esta misma cantidad pero de un sistema más complejo (MNS), mediante la aplicación *recursiva* de (5.3). Para el sistema en cuestión de N capas, la permitividad efectiva, después de

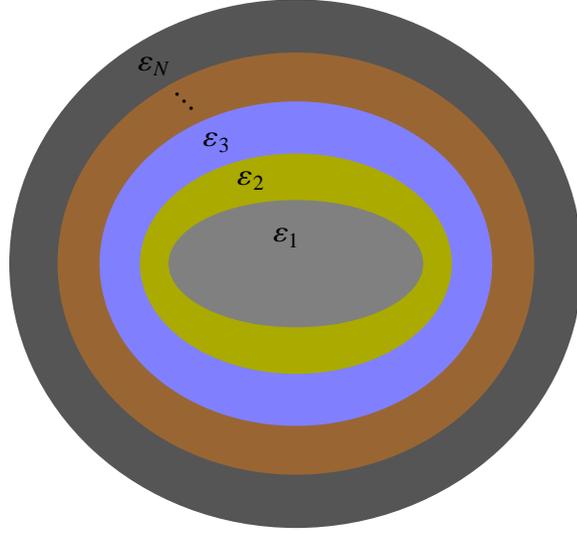


Figura 5.2: Diagrama de un MNS formado por N elipsoides cofocales.

homogeneizar $k - 1$ capas será

$$\varepsilon_{\text{eff}(k)}^{(i)} = \varepsilon_k \left[1 + \frac{f_k \left(\varepsilon_{\text{eff}(k-1)}^{(i)} - \varepsilon_k \right)}{\varepsilon_k + \left(\varepsilon_{\text{eff}(k-1)}^{(i)} - \varepsilon_k \right) \left(L_{k-1}^{(i)} - f_k L_k^{(i)} \right)} \right], \quad (5.4a)$$

o, de forma implícita,

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}(k)}^{(i)} - \varepsilon_k}{\varepsilon_k + L_k^{(i)} \left(\varepsilon_{\text{eff}(k)}^{(i)} - \varepsilon_k \right)} = f_k \left(\frac{\varepsilon_{\text{eff}(k-1)}^{(i)} - \varepsilon_k}{\varepsilon_k + L_{k-1}^{(i)} \left(\varepsilon_{\text{eff}(k-1)}^{(i)} - \varepsilon_k \right)} \right). \quad (5.4b)$$

La base para empezar con la recurrencia e implementar estas ecuaciones es simplemente

$$\varepsilon_{\text{eff}(1)}^{(i)} = \varepsilon_1. \quad (5.4c)$$

En todas estas ecuaciones la k -ésima fracción de llenado, en términos de los volúmenes de dos elipsoides sucesivos, $k - 1$ y k , es

$$f_k = \frac{V_{k-1}}{V_k}; \quad \text{y} \quad f_1 = 1.$$

De manera esquemática, en la Fig. 5.3 se ilustra el procedimiento descrito para determinar ε_{eff} . A este método para determinar la permitividad efectiva de una partícula compuesta por varios materiales se le denominará *homogeneización recursiva* de ahora en adelante y es el sustento para todo el trabajo desarrollado en esta Tesis.

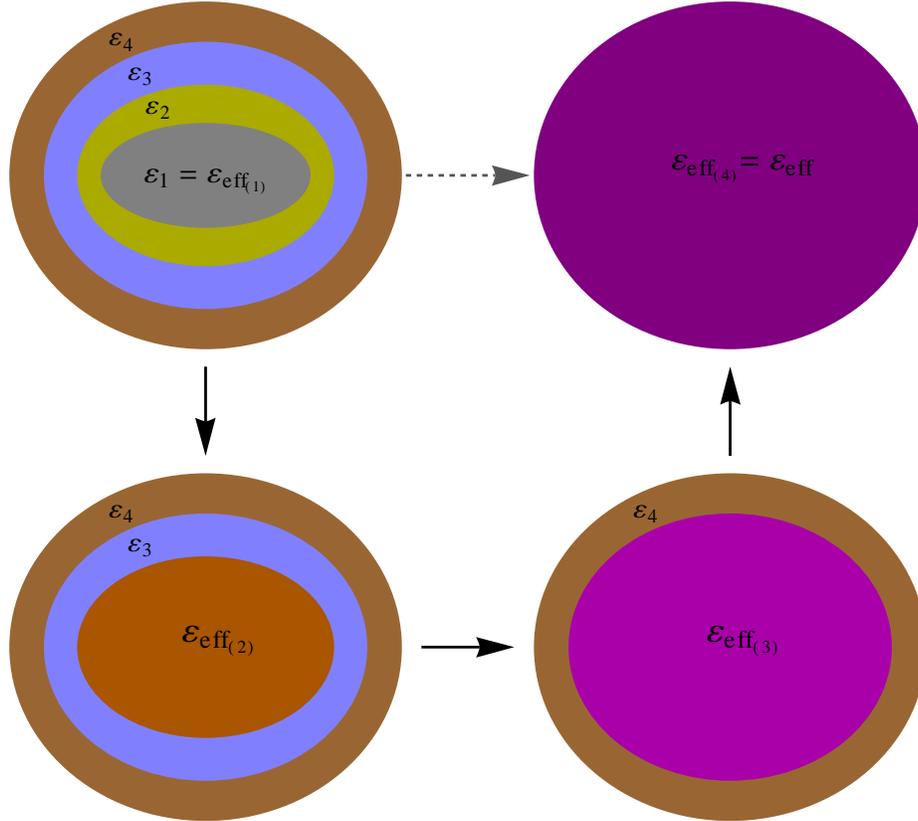


Figura 5.3: Método recursivo para calcular ε_{eff} de un MNS con un núcleo y tres cascarones.

Conviene comparar este método de calcular ε_{eff} con el que se presenta de manera usual en la literatura cuando se tienen N inclusiones en un *host* de permitividad ε_h . Si ε_j es la permitividad de la j -ésima inclusión, la manera común de usar MG es hallar $\varepsilon_{\text{eff}}^{(i)}$ mediante ^[43]

$$\varepsilon_{\text{eff}}^{(i)} = \varepsilon_h \left[1 + \sum_{j=1}^N \frac{f_j (\varepsilon_j - \varepsilon_h)}{\varepsilon_h + (\varepsilon_j - \varepsilon_h) \left(L_j^{(i)} - f_j L_h^{(i)} \right)} \right]. \quad (5.5)$$

Hay que notar que este enfoque, que considera a cada inclusión independiente, a pesar

de tener varias de ellas anidadas, no permitiría abordar correctamente el problema de un MNS de dos capas en el cual el núcleo fuera del mismo material que el segundo cascarón, por poner sólo un ejemplo. En realidad, usando esta ecuación para cualquier tipo de MNS que tuviera inclusiones del mismo material que la capa más externa, se acabaría por ignorar completamente la contribución a ε_{eff} de las mismas. En contraste, si se obtiene ε_{eff} usando el enfoque de homogeneización recursiva, pueden distinguirse todas las capas de un mismo material que se requieran, y por lo tanto encontrar todas las resonancias que presente la partícula, como se mostrará en el MNS de Oro-Sílice-Oro de la Sec. 6.1.2.

Para terminar esta sección, se menciona que los resultados de ε_{eff} obtenidos con este esquema no son exclusivos de cálculos en el régimen cuasiestático, sino que pueden extenderse a partículas de dimensiones de varias decenas de nm y usar la Teoría Exacta de Mie ^[17] para encontrar las Eficiencias y Secciones de Absorción, Esparcimiento y Extinción (Q_{abs} , Q_{sca} , Q_{ext} , etc.) siempre y cuando se usen MNS esféricos. En contraste, si se trabaja con elipsoides no existe una solución cerrada para una partícula de tamaño arbitrario, aunque sí pueden encontrarse expresiones analíticas si se restringe la geometría a esferoides ^[24,25] según se comentó en la Sec. 2.3.

Más importante aún, como se mostrará en las Secs. 6.1 y 7.1, con este nuevo modelo de medio efectivo pueden reproducirse adecuadamente las propiedades ópticas de una gran variedad de sistemas. Esto nos llevó a extender su uso incluso a sistemas para los que no existen soluciones exactas, como CNS elipsoidales pero *no* cofocales. Un caso particular de este tipo de sistemas (una esfera rodeada por un elipsoide) se estudia en la Sec. 5.2.3 y en el Capítulo 7, Sec. 7.2.1. Los buenos resultados obtenidos para sistemas más sencillos nos hacen suponer que aplicar el método de homogeneización recursiva a estos casos menos simétricos producirá una aproximación razonable, aunque sea cualitativa, de sus propiedades ópticas. En otras palabras, aunque no pueda garantizarse que el modelo de homogeneización recursiva refleje de manera exacta las propiedades ópticas reales del sistema, sí se espera que puedan hallarse, *aproximadamente*, la posición de las resonancias, su intensidad y su ancho.

5.2. Permittividad Efectiva con Homogeneización Recursiva. Contraste con el método usual.

En esta sección se muestra una comparación entre el método que se propone en este trabajo (homogeneización recursiva) para calcular ϵ_{eff} y el método usual a partir de la Ec. (5.5). Se presentan dos sistemas distintos de MNS que tienen dos o más capas del mismo material y un CNS para explorar el efecto de los factores de depolarización en ϵ_{eff} .

5.2.1. MNS de oro-sílice-oro

El primer tipo de nanopartícula estudiado es un MNS de núcleo de oro cubierto con un cascarón de sílice a su vez envuelto por otro cascarón de oro, como el que se muestra en la Figura 5.4. Al estudiar este sistema los radios externos de los cascarones de sílice y oro se mantuvieron constantes: $R_2 = 30 \text{ nm}$ y $R_3 = 50 \text{ nm}$, mientras que las dimensiones del núcleo, R_1 , se fueron variando.

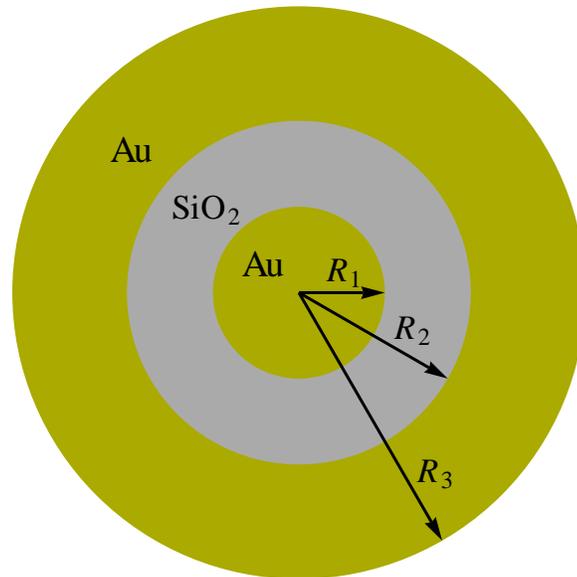
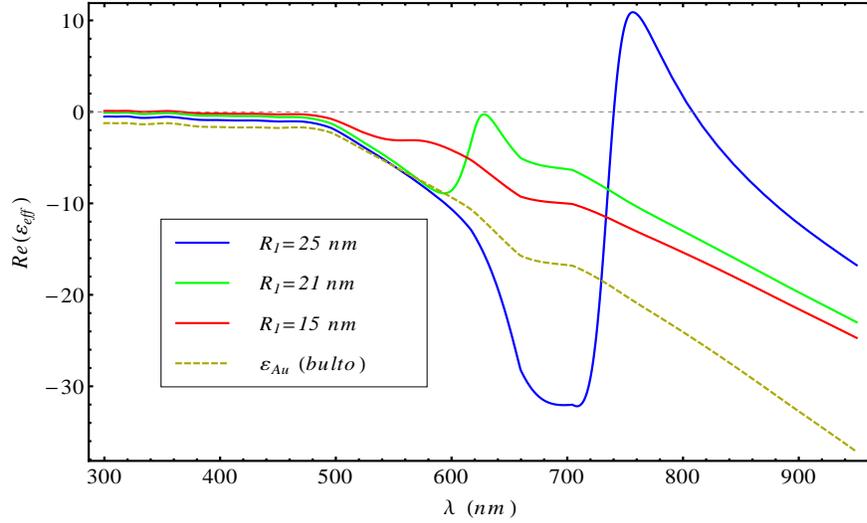


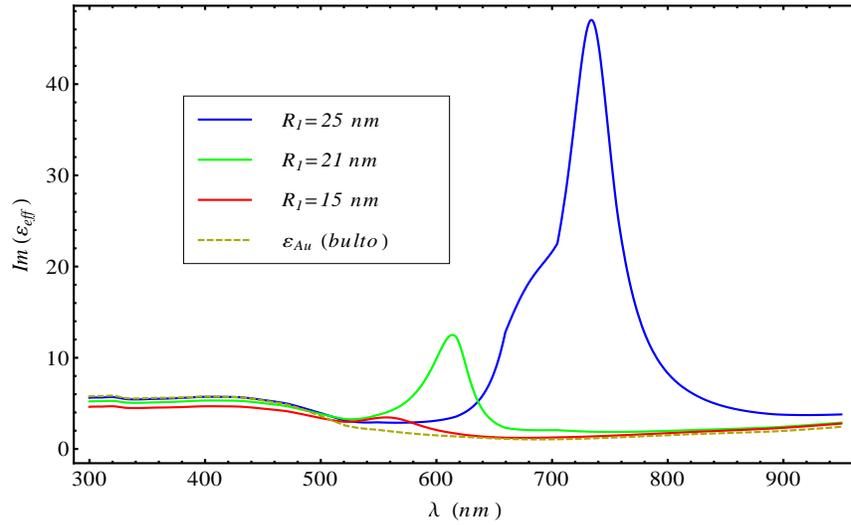
Figura 5.4: Diagrama de un MNS de Oro-Sílice-Oro.

Los cálculos al emplear la ecuación (5.4) para obtener ϵ_{eff} de manera *recursiva* se

ilustran en la Fig. 5.5. En los cálculos se utilizaron 15 nm (línea roja), 21 nm (línea verde) y 25 nm (línea azul) como valores de R_1 . En contraste, en la Figura 5.6 se muestra una



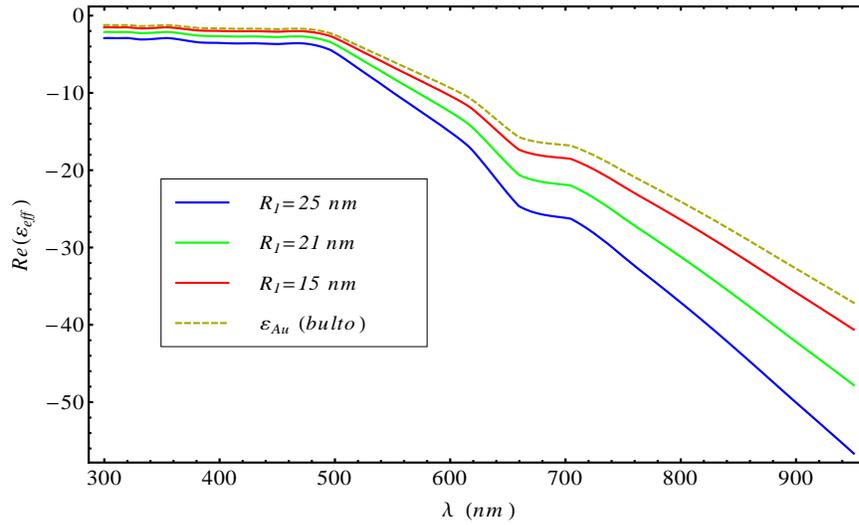
(a) Parte real de ε_{eff} .



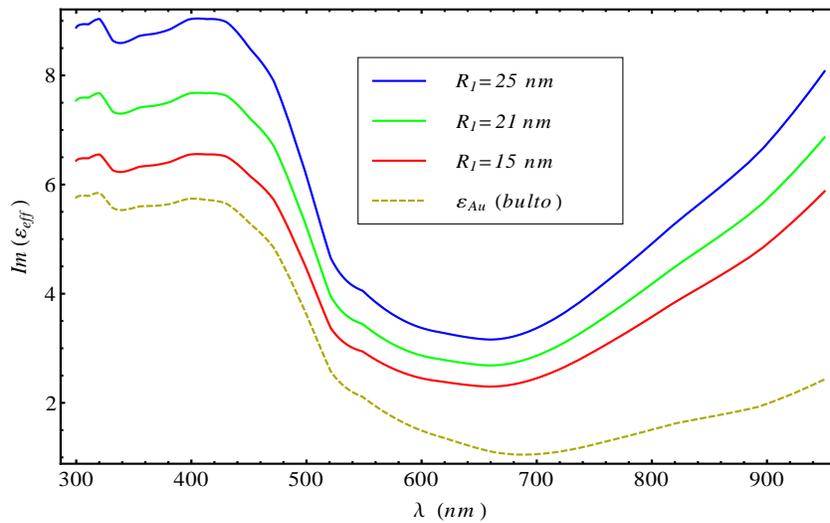
(b) Parte imaginaria de ε_{eff} .

Figura 5.5: Permitividad efectiva de un MNS de oro-sílice-oro con distintos tamaños del núcleo de oro. ε_{eff} se calcula de manera *recursiva* usando (5.4).

gráfica de la misma cantidad, pero obtenida utilizando la Ec. (5.5) al considerar el núcleo y el primer cascarón como inclusiones separadas; *i.e.* usando MG en la forma tradicional.



(a) Parte real de ε_{eff} .



(b) Parte imaginaria de ε_{eff} .

Figura 5.6: Permittividad efectiva de un MNS de oro-sílice-oro con distintos tamaños del núcleo de oro. ε_{eff} se calcula de como si se tuvieran inclusiones separadas utilizando (5.5).

La diferencia entre estas figuras es evidente y muestra que se llega a resultados muy distintos dependiendo del método de homogeneización que se utilice. Como se mostrará en

el Capítulo 6 al utilizar el algoritmo recursivo para encontrar ϵ_{eff} se obtienen valores de Q_{ext} que se aproximan mucho mejor a los reportados en la literatura ^[44] para el mismo sistema. Por el contrario, tomando cada capa individualmente se pierden completamente las resonancias en la permitividad relativa que a su vez se relacionan con resonancias de la eficiencia de extinción, lo cuál indica que con este método no es posible reproducir las capacidades de sintonización que son tan características de los MNS. En la primera de estas figuras también puede apreciarse que las resonancias pueden ajustarse al modificar las dimensiones de los cascarones o del núcleo de un CNS o MNS, esto se repetirá en los distintos sistemas estudiados en los Capítulos 6 y 7. Por el contrario, la manera usual de emplear MG lleva a una permitividad efectiva que básicamente tiene la misma tendencia que la función dieléctrica del oro en bulto, sin capacidades de sintonización.

5.2.2. MNS con varias bicapas de *Au-Ag*

Como segundo ejemplo se estudia una serie de MNS que como base tienen un núcleo de agua de 10 *nm* de radio, cubierto por un cascarón de oro de 8 *nm* de grosor, que a su vez está rodeado de un cascarón de plata de 5 *nm* de grosor. A esta configuración base se le fueron agregando “bicapas” de cascarones de oro-plata del mismo grosor que los descritos, tal y como se ilustra en los diagramas de la Figura 5.7. Se estudió el efecto de agregar hasta cuatro de estos cascarones dobles.

Las gráficas de la permitividad efectiva de estos sistemas, calculada según el esquema recursivo que se propone, se muestran en la Fig. 5.8; para fines de comparación también se incluyen las gráficas de la permitividad del oro (línea dorada punteada) y de la plata (línea gris punteada), con las correcciones por efecto de tamaño considerando el primer cascarón de cada material.

La gráfica 5.8a muestra que la parte real de ϵ_{eff} no es particularmente sensible a aumentar el número de bicapas. En efecto, al comparar el valor asociado al primer MNS de la serie ((*Au - Ag*) × 1) con las permitividades del oro y la plata, puede verse la influencia de ambos materiales en la resonancia alrededor de los 320 *nm* (producida por

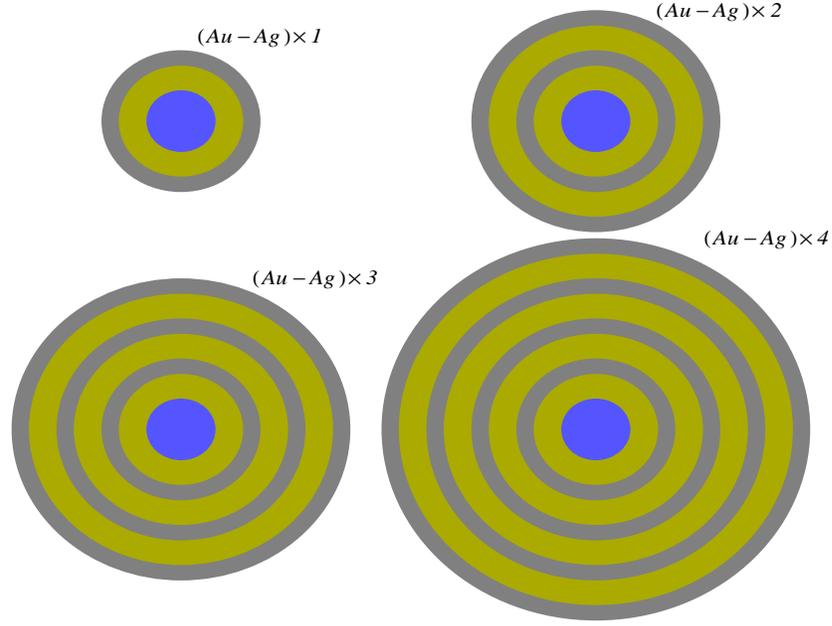
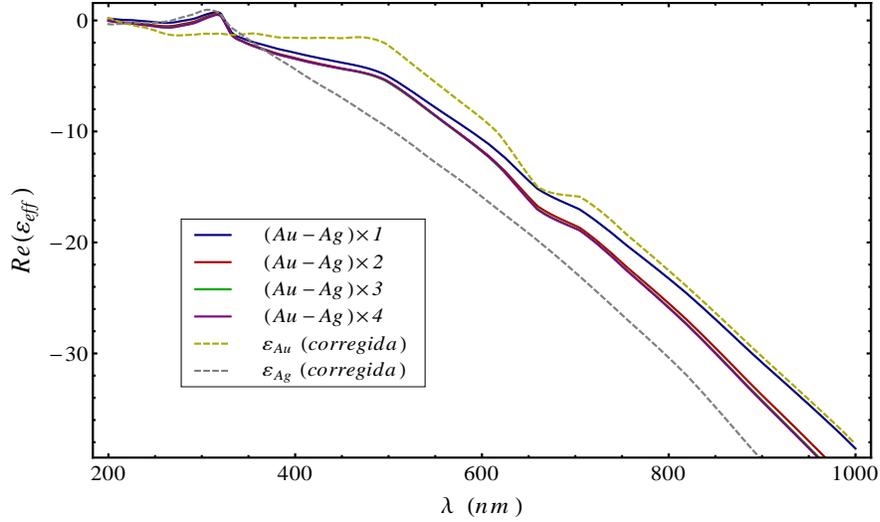
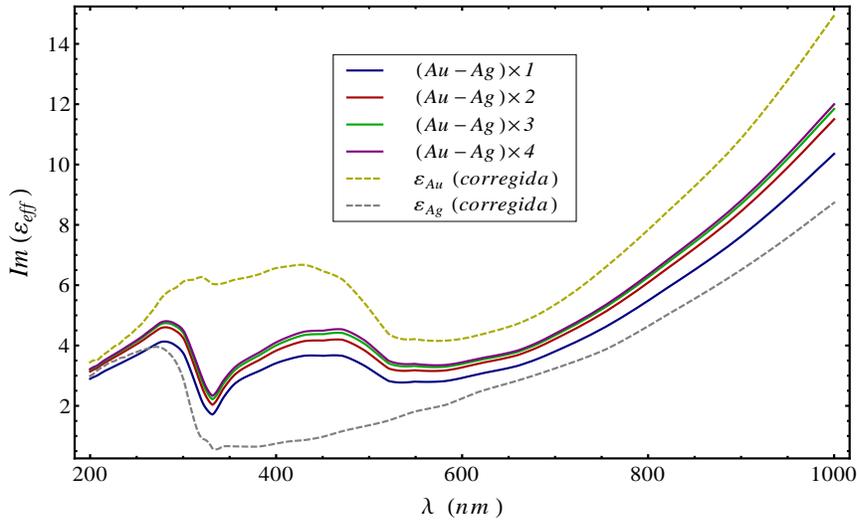


Figura 5.7: Diagrama de la serie de MNS de bicapas de oro-plata.

la plata) y posteriormente con la derivada de la curva siguiendo una tendencia similar a la del oro (en especial el cambio que ocurre cerca de 500 nm y 650 nm). Después, con dos bicapas ($(Au - Ag) \times 2$) el efecto se hace perceptible sólo para longitudes de onda grandes, mayores a 600 nm , y su diferencia respecto a la curva de $(Au - Ag) \times 1$ es pequeña. Posteriormente, con tres y cuatro bicapas, básicamente no hay ningún cambio y sólo pueden distinguirse las curvas para longitudes de onda mayores a 650 nm . Por su parte, la parte imaginaria de ε_{eff} , graficada en 5.8b, sugiere que el número de bicapas tiene un papel más significativo en esta cantidad. En primer lugar, también puede notarse la influencia de los dos materiales por el valle en $\lambda \approx 320 \text{ nm}$ (por la plata), la resonancia siguiente (por el oro), y un efecto “promedio” de ambos materiales en el rango $\lambda > 500 \text{ nm}$. A su vez, el mayor número de bicapas produce variaciones que son más relevantes que para $Re(\varepsilon_{\text{eff}})$, aunque también puede observarse, sobre todo en los últimos 400 nm de la gráfica, el comportamiento de $(Au - Ag) \times 3$ y $(Au - Ag) \times 4$ es básicamente el mismo. Para cuantificar estas variaciones, en la Tabla 5.1 se muestran las diferencias porcentuales de la parte real e imaginaria ($\Delta Re(\varepsilon_{\text{eff}})$ y $\Delta Im(\varepsilon_{\text{eff}})$, respectivamente) de la permitividad



(a) Parte real de ε_{eff} .



(b) Parte imaginaria de ε_{eff} .

Figura 5.8: Permittividad efectiva de los MNS de bicapas de oro-plata. Los cálculos de ε_{eff} se hacen recursivamente según el algoritmo propuesto en (5.4).

efectiva de esta serie de MNS. El valor de comparación es $\varepsilon_{\text{eff}(5)}$, que corresponde a la permitividad efectiva de $(Au - Ag) \times 2$. Con estos valores puede concluirse que a partir de dos bicapas de oro-plata, la variación en la parte real nunca excede 1.2% mientras que la variación en la parte imaginaria llega a casi 8%. En las longitudes de onda menores, nótese también, que para $(Au - Ag) \times 4$ el valor de $\Delta\text{Im}(\varepsilon_{\text{eff}})$ es 10 veces mayor que el

correspondiente a la parte real.

$(Au - Ag) \times (x)$	$\Delta\text{Re}(\varepsilon_{\text{eff}}) \%$			$\Delta\text{Im}(\varepsilon_{\text{eff}}) \%$		
	$\lambda \text{ (nm)}$					
	450	600	800	450	600	800
1	12.0	8.7	8.8	12.1	10.6	9.8
3	1.2	0.8	1.4	5.1	3.5	2.9
4	0.7	0.5	1.6	7.9	5.2	4.3

Tabla 5.1: Variación porcentual de ε_{eff} para los MNS con bicapas de $Au - Ag$ en varias longitudes de onda. La referencia para calcular los porcentajes es ε_{eff} de $(Au - Ag) \times 2$.

Estas dos imágenes llevan a la conclusión de que este sistema adquiere rápidamente una cierta permitividad media entre la del oro y la plata, especialmente a partir de los 500 nm, y a partir de ahí sufre una saturación, volviéndose indiferente al número de bicapas agregadas. Esto puede entenderse bajo las siguientes consideraciones: primero, denotando esta permitividad media por $\tilde{\varepsilon} (\approx \varepsilon_{\text{eff}(5)})$, podemos ver que $\varepsilon_{\text{Ag}} \lesssim \tilde{\varepsilon} \lesssim \varepsilon_{\text{Au}}$. Segundo, para más de 2 bicapas – *i.e.* $k \geq 5$ en la Ec. (5.4a)³ – las fracciones de llenado tienen valores entre 0.64 y 0.78, lo que hace que el peso de los cascarones externos cada vez sea menor, pues como puede comprobarse de (5.4), $\varepsilon_{\text{eff}(k)} \rightarrow \varepsilon_{\text{eff}(k-1)}$ si $f_k \rightarrow 1$. A propósito, esta misma ecuación también es consistente con el límite de $f_k \rightarrow 0$, para el cual se obtiene que $\varepsilon_{\text{eff}(k)} \rightarrow \varepsilon_k$.

Aparte, es importante contrastar la Figura 5.5 con la 5.8, pues en ellas se observan resultados distintos a pesar de haber homogeneizado sistemas similares. En la segunda de estas figuras, que corresponde al MNS con bicapas de oro-plata, se observa que tanto $\text{Re}(\varepsilon_{\text{eff}})$ como $\text{Im}(\varepsilon_{\text{eff}})$ siempre se encuentran entre los valores correspondientes del oro y la plata. Por su parte, con los MNS de oro-sílice-oro, la curva azul de la Fig. 5.5 muestra que éste no siempre es el caso. De hecho, lo que puede concluirse con este sistema es que al variar el tamaño del núcleo, la permitividad de la NP pasa de exhibir un comportamiento característico de un metal – $\text{Re}(\varepsilon_{\text{eff}}) < 0$ y $\text{Im}(\varepsilon_{\text{eff}}) \approx 0$ en gran parte del espectro⁴ –

³ El requisito $k \geq 5$ se debe a que para homogeneizar 2 bicapas o más, hay, al menos, 4 cascarones y el núcleo de la nanopartícula.

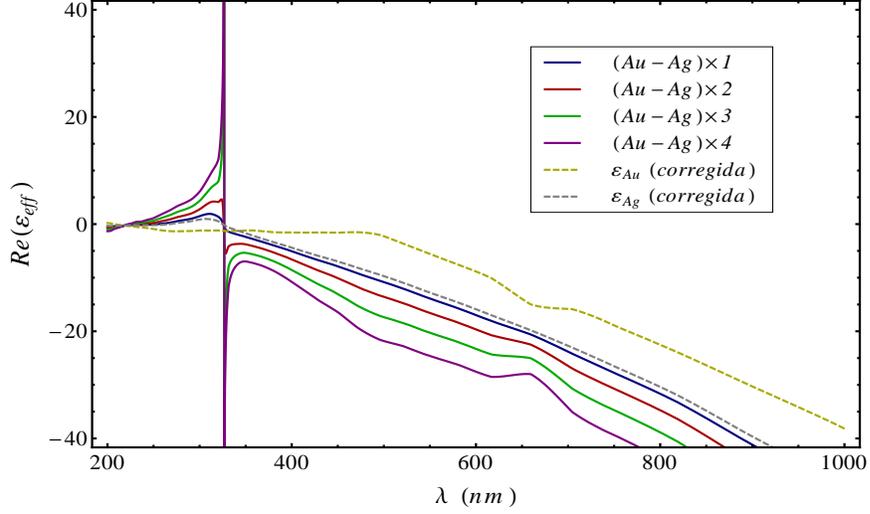
⁴ Salvo las correcciones por efecto de tamaño, que son las que producen que $\text{Re}(\varepsilon_{\text{eff}})$ aumente para $\lambda > 600 \text{ nm}$.

(curva roja), a mostrar uno similar al que se obtiene con el modelo de Lorentz para la función dieléctrica [45,46] – dispersión anómala para $\text{Re}(\varepsilon_{\text{eff}})$ y resonancias en $\text{Im}(\varepsilon_{\text{eff}})$ – (curva azul). Por otro lado, al tratar con el MNS de la Fig. 5.8, se observa que al haber homogeneizado las tres primeras capas (núcleo dieléctrico y dos cascarones metálicos), el comportamiento de ε_{eff} sigue reflejando a un metal. Y dado que en adelante sólo se agregan cascarones metálicos, puede entenderse que ε_{eff} mantenga este comportamiento, independientemente del número de bicapas; si bien esto no necesariamente explica el proceso de saturación ya mencionado.

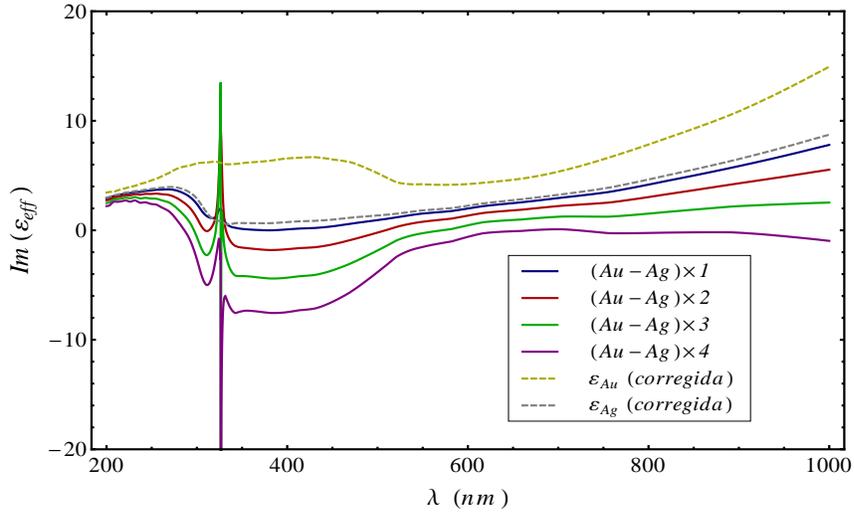
Finalmente, sólo para comparar, la Fig. 5.9 muestra las gráficas análogas obtenidas al tomar cada cascarón como inclusiones individuales en el cálculo de ε_{eff} ; esto es, usando (5.5) nuevamente. El comportamiento de ambas partes de la permitividad efectiva es evidentemente distinto al que se encuentra usando homogeneización recursiva. La diferencia más sobresaliente es la resonancia tan pronunciada que ocurre en $\lambda \approx 325 \text{ nm}$. Además, otro indicio de que esta forma de determinar ε_{eff} es errónea, es que en este sistema la función dieléctrica efectiva no parece estar acotada en ningún momento por la permitividad de los dos metales, teniendo incluso divergencias en la resonancia mencionada. Por el contrario, al usar el método recursivo en casi todo el rango se cumple que $\varepsilon_{\text{Ag}} \leq \varepsilon_{\text{eff}} \leq \varepsilon_{\text{Au}}$, como se esperaría para este sistema. Incluso en las pocas regiones cuando esto no ocurre, la diferencia entre estas cantidades es muy pequeña y podría explicarse por el núcleo dieléctrico, al menos para $\text{Re}(\varepsilon_{\text{eff}})$.

5.2.3. Elipsoide de Agua-Oro

Como último caso se analiza un CNS de agua-oro con forma elipsoidal, similar al que se ilustró en la Fig. 5.1b. Con este tipo de NP puede contrastarse la función dieléctrica efectiva que se obtiene usando el método propuesto en este trabajo y el que comúnmente se encuentra en la literatura [41]. Según se mencionó anteriormente, la diferencia es que el enfoque usual ignora el factor de depolarización de la partícula externa, como puede verse en (4.12). Para un CNS, la manera explícita de calcular ε_{eff} (en la dirección i) según



(a) Parte real de ε_{eff} .



(b) Parte imaginaria de ε_{eff} .

Figura 5.9: Permitividad efectiva de los MNS de bicapas de oro-plata usando el método tradicional de considerar cada cascarón como una inclusión individual, (5.5).

esta ecuación es

$$\varepsilon_{\text{eff}}^{(i)} = \varepsilon_2 \left(1 + \frac{f(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_2 + L_1^{(i)}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(1 - f)} \right), \quad (5.6)$$

donde los subíndices 1 y 2 corresponden al núcleo y al cascarón. Por su parte, el modelo aquí propuesto indica que en este caso,

$$\varepsilon_{\text{eff}}^{(i)} = \varepsilon_2 \left[1 + \frac{f(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \left(L_1^{(i)} - fL_2^{(i)} \right)} \right]. \quad (5.3)$$

como puede deducirse de (5.1) o simplemente de (5.4b) al tomar $k = 2$.

Dado que este mismo sistema se usa posteriormente para el estudio de propiedades ópticas (Sec. 7.1), por conveniencia se eligieron sus dimensiones de modo que los semi-ejes del núcleo son $(a_1, b_1, c_1) = (20.5, 14, 11)nm$ y los del elipsoide externo $(a_2, b_2, c_2) = (25, 20, 18)nm$, tratándose así de un elipsoide cofocal, además de que sus dimensiones permiten usar la aproximación cuasiestática. Por lo tanto, los factores de depolarización asociados son

$$L_1^{(x)} = 0.21; \quad L_1^{(y)} = 0.34; \quad L_1^{(z)} = 0.45. \quad (5.7a)$$

$$L_2^{(x)} = 0.26; \quad L_2^{(y)} = 0.35; \quad L_2^{(z)} = 0.39. \quad (5.7b)$$

Puede verse que a ambos elipsoides corresponden casi los mismos valores en la dirección $\hat{\mathbf{y}}$, en tanto que la mayor discrepancia sucede en la dirección $\hat{\mathbf{z}}$. Esto quiere decir que al calcular $\varepsilon_{\text{eff}}^{(y)}$ se obtendrán resultados muy parecidos con ambos métodos, mientras que al evaluar $\varepsilon_{\text{eff}}^{(z)}$ deberá encontrarse alguna diferencia entre ellos. Estas afirmaciones pueden corroborarse mediante la Fig. 5.10: en la primera imagen se observa que cuando la luz tiene una polarización paralela a $\hat{\mathbf{y}}$, prácticamente no existe distinción con los dos métodos, pero cuando la polarización es en la dirección $\hat{\mathbf{z}}$, se obtienen resultados diferentes, si bien no sustancialmente. Para hacer una comparación más rigurosa, se presentan una vez más las diferencias porcentuales de ε_{eff} calculadas con ambos métodos. Con la polarización en la dirección $\hat{\mathbf{z}}$, algunos valores para la variación en la parte real, $\Delta\text{Re}(\varepsilon_{\text{eff}})$, son

$$\Delta\text{Re}(\varepsilon_{\text{eff}}) = (12.9, 65.2, 4.85)\% \quad \text{en } \lambda = (300, 500, 800) \text{ nm},$$

respectivamente. En tanto que para la parte imaginaria, las diferencias porcentuales en las mismas longitudes de onda son

$$\Delta\text{Im}(\varepsilon_{\text{eff}}) = (1.98, 1.31, 2.84) \%$$

Por su parte, cuando el campo eléctrico es paralelo a $\hat{\mathbf{y}}$, los valores $\Delta\text{Re}(\varepsilon_{\text{eff}})$ y $\Delta\text{Im}(\varepsilon_{\text{eff}})$, usando las mismas λ 's, son

$$\Delta\text{Re}(\varepsilon_{\text{eff}}) = (1.92, 1.51, 0.30) \%;$$

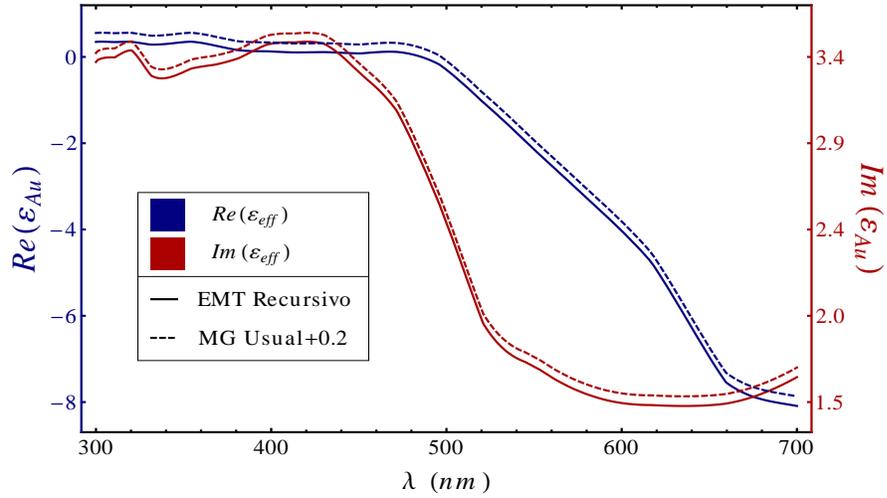
$$\Delta\text{Im}(\varepsilon_{\text{eff}}) = (0.16, 0.12, 0.20) \%$$

Como puede verse, en este segundo caso las diferencias son un orden de magnitud menores, como se había anticipado por la similitud entre $L_1^{(y)}$ y $L_2^{(y)}$.

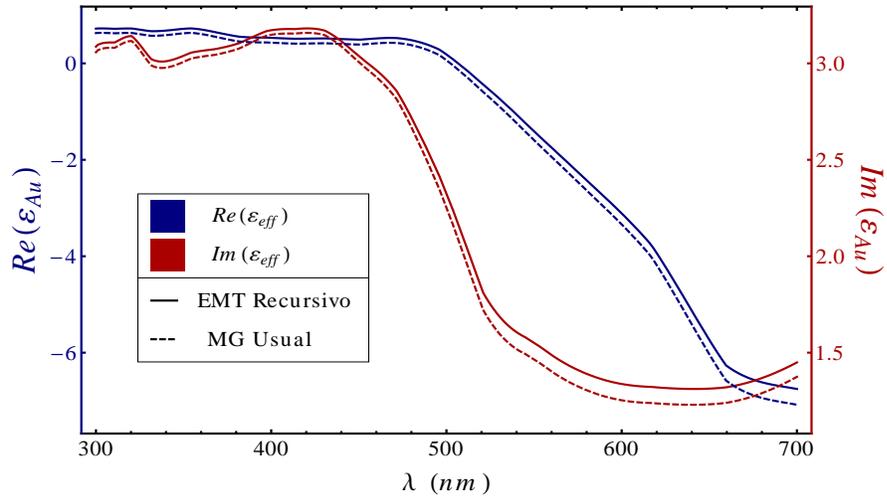
En la Sec. 7.1, se muestra cómo las propiedades ópticas que se obtienen con estos dos métodos sí pueden ser apreciablemente distintas, a pesar de la pequeña diferencia que hay en los valores de ε_{eff} . Esto, una vez más, debido a que es la parte real de la permitividad la que determina las condiciones de resonancia, en primera aproximación [9]. Se enfatiza que más allá de las pequeñas variaciones numéricas que se encuentran al utilizar los dos enfoques, sólo con el modelo (propuesto) de EMT de homogeneización recursiva, expresado en la Ec. (5.4), puede derivarse correctamente la ecuación de la polarizabilidad de un CNS *elipsoidal*, aunque al tratar con geometrías esféricas, ambos métodos resultan equivalentes.

5.3. Sobre el Método de Homogeneización *Interna*

Esta última sección se incluye con la finalidad de contrastar el método de homogeneización *recursiva* que se plantea aquí con el de homogeneización *interna*, desarrollado por Chettiar y Engheta en la Ref. [1]. Aunque a lo largo del capítulo se han mencionado algunas de las diferencias, aquí éstas se indican detalladamente.



(a) $\varepsilon_{\text{eff}}^{(y)}$ calculada con el método recursivo (línea continua) y con MG usual (línea punteada); la curva de éste último está desplazada hacia arriba para hacerla distinguible.



(b) $\varepsilon_{\text{eff}}^{(z)}$ calculada con el método recursivo (línea continua) y con MG usual (línea punteada); en esta gráfica *no* hay ningún desplazamiento de las curvas.

Figura 5.10: Comparación de ε_{eff} de un CNS de agua-oro elispoidal, obtenida con el modelo propuesto – Ec. (5.3)– y usando la ec. tradicional de MG – Ec. (5.6). Nótese que el valor depende de la dirección de polarización de la luz.

Para empezar, los autores ^[1] desarrollan su modelo para ε_{eff} a partir de comparar las ecuaciones para la polarizabilidad de una esfera simple y una recubierta por un cascarón,

también esférico. Al igualar ambas expresiones, considerando a la esfera homogénea como un medio de permitividad ε_{eff} y a la otra como dos medios con permitividades ε_1 y ε_2 , deducen la ecuación que determina ε_{eff} . Como se mostró en la primera sección de este capítulo, este mismo resultado puede obtenerse de manera mucho más sencilla partiendo directamente de la fórmula de MG. Asimismo, como la base del artículo es comparar las polarizabilidades dentro del régimen cuasiestático, no resulta claro si el modelo es inválido para partículas cuyo tamaño vuelven a este régimen inaplicable. Sin embargo, como se verá en los Capítulos A y 6, al calcular ε_{eff} recursivamente se está en posibilidad de implementar la Teoría de Mie para sistemas que así lo requieran.

Por otro lado, el trabajo asume que la función dieléctrica es del tipo de Drude o interbanda – Ecs. (1.6) y (1.3), respectivamente – en todos los metales y continúa haciendo un análisis que distingue entre CNS del tipo dieléctrico-metal, metal-dieléctrico y metal-metal, encontrando expresiones aproximadas para ε_{eff} en términos de ω_p , Γ , etc., en cada caso. Después encuentra los parámetros equivalentes ω_{pe} , Γ_e , etc., que describen esta forma aproximada de ε_{eff} como una función dieléctrica de Drude o interbanda. De hecho, en todo momento se evita recurrir a los datos experimentales de la permitividad e incluir las correcciones por efecto de tamaño, que como se ha dicho, son muy importantes para calcular adecuadamente los valores reales de las propiedades ópticas. Entonces, hasta este punto, el artículo se centra más en ajustar la función dieléctrica efectiva a alguna ecuación conocida, y no explora las propiedades ópticas que se derivan de esta permitividad efectiva. Es importante mencionar que todas las aproximaciones que se deducen en el trabajo son redundantes, pues una vez que se ha obtenido ε_{eff} , ya sea por comparación de la polarizabilidad o usando MG, la expresión resultante puede manejarse sin despreciar ningún término, con la ventaja de que así se tiene una sola ecuación que abarca los tres casos.

Más allá de las diferencias al analizar la permitividad de los materiales, hasta aquí no hay ninguna diferencia entre los métodos de homogeneización recursiva e interna, incluso Chettiar y Engheta proponen usar el método recursivamente para modelar MNS, aunque

no verifican si se obtienen resultados razonables al hacerlo.

Un punto muy importante de los resultados derivados para esferas es que no resulta claro, a lo largo del artículo, la diferencia de haber usado EMT usual, por lo que no habría necesidad de distinguir los modelos de MG y de homogeneización interna. Luego, cuando trata sistemas con geometrías más complicadas, los autores proponen una vez más abordar el problema igualando las polarizabilidades (tensoriales) de la partícula real y la efectiva, $\underline{\alpha}$ y $\underline{\alpha}_{\text{eff}}$, respectivamente. Encontrar estas polarizabilidades no es sencillo, pues están definidas en términos de las integrales:

$$\underline{\alpha} = \int (\underline{\epsilon} - \epsilon_0 \underline{\mathbf{I}}) \cdot \underline{\mathbf{E}} \, dV, \quad (5.8a)$$

$$\underline{\alpha}_{\text{eff}} = \int (\underline{\epsilon}_{\text{eff}} - \epsilon_0 \underline{\mathbf{I}}) \cdot \underline{\mathbf{E}}_{\text{eff}} \, dV; \quad (5.8b)$$

con $\underline{\mathbf{I}}$ la díada unitaria. El problema de encontrar la permitividad efectiva se traduciría, por lo tanto, en hallar *numéricamente* el tensor $\underline{\epsilon}_{\text{eff}}$ que anulara, o en su defecto minimizara, la norma de la diferencia $\|\underline{\alpha} - \underline{\alpha}_{\text{eff}}\|$.

Aunque sin duda este es un método mucho más general que el planteado en esta tesis, no es necesario recurrir a él para tratar con partículas esferoidales o elipsoidales, pues basta implementar el enfoque de homogeneización recursiva, descrito explícitamente en (5.4), para obtener la expresión de $\underline{\epsilon}_{\text{eff}}$ que llevaría a $\|\underline{\alpha} - \underline{\alpha}_{\text{eff}}\| = 0$. De hecho, para únicamente un cascarón, la ecuación necesaria es (5.3), que claramente es mucho más sencilla de manejar que (5.8).

Dejando de lado la simplicidad matemática, el método de homogeneización recursiva tiene la ventaja de proveer una distinción explícita con el uso de MG, a saber, que el factor de depolarización del *host medium* debe tomarse en cuenta, según se observa en (5.1) y (5.4). Aunque la diferencia es mínima respecto a las fórmulas usuales de MG [41, 47, 48], sólo al considerar este factor puede tomarse en cuenta la geometría del *shell* que rodea al núcleo o a algún cascarón, en cada paso de la homogeneización. Además de que únicamente así consigue reproducirse la polarizabilidad de un CNS elipsoidal, y

por lo tanto es equivalente a hallar $\underline{\epsilon}_{\text{eff}}$ tal que $\underline{\alpha} = \underline{\alpha}_{\text{eff}}$. Dado que en el artículo de Chettiar y Engheta sólo se analizan en detalle NP esféricas, y para estas geometrías los factores de depolarización son siempre $\frac{1}{3}$, la diferencia con el modelo aquí propuesto no se hace evidente, pues las ecuaciones de ambos modelos son equivalentes si se sustituye $L_1^{(i)} = L_2^{(i)} = \frac{1}{3}$ en (5.1). En otras palabras, el método de homogeneización *recursiva* generaliza y extiende la aplicabilidad del de homogeneización *interna*.

Para concluir, el modelo de homogeneización recursiva provee una manera de calcular la permitividad efectiva donde todas las capas que componen a la NP son contabilizadas, aunque haya materiales repetidos; proporciona una distinción clara, matemática y conceptualmente, de los otros modelos de EMT; produce expresiones que son equivalentes a resolver la ecuación de Laplace en el régimen cuasiestático, incluso para configuraciones elipsoidales; y se verificará que permite calcular las propiedades ópticas de varios sistemas en buena aproximación.

Capítulo 6

Resultados con Sistemas Esféricos

Ahora se van a presentar los cálculos de las propiedades ópticas de varios sistemas con geometría esférica, esto es CNS o MNS (*Conventional* o *Multilayered Nanoshells*, respectivamente) en una configuración tal que sus núcleos y todos sus cascarones son esferas concéntricas. En este capítulo y el siguiente se da por supuesto que todos los cálculos están basados en encontrar la función dieléctrica efectiva utilizando (5.4), a menos que se especifique lo contrario. Además, todos los sistemas analizados usan oro y/o plata como metales y sílice (SiO_2) o agua como dieléctricos. Se asume que sólo la función dieléctrica de los primeros tiene una dependencia con la longitud de onda, en tanto que la permitividad de los dieléctricos se supuso constante para todo el rango de λ , al igual que se hace en los artículos con los que se comparan los resultados. Para el oro y la plata se usaron los valores experimentales de ϵ reportados en [4] y, en todos los casos, se usó una corrección de tamaño finito [2, 7], según se describe en el Apéndice, dadas las dimensiones de las nanopartículas (NP).

Se comienza comparando los cálculos que se obtienen al usar el modelo de EMT propuesto en esta tesis con los resultados publicados en varios artículos. Esto con el fin de validar el modelo y así extender su uso a otros sistemas, como se verá en el Cap. 7. Para obtener los datos de las distintas referencias con las que se compara se usó la aplicación *Web Plot Digitizer* [49]. Posteriormente se analizan las NP descritas en las Secs.

5.2.1 y 5.2.2 que están formadas por sílice y oro y bicapas oro-plata, respectivamente. Aunque estos últimos MNS son ficticios en cuanto a que no se han sintetizado partículas que tengan más de una de estas bicapas, son sistemas que pueden analizarse fácilmente con el método de homogeneización recursiva descrito en este trabajo, así como estudiar varias de las propiedades que posee ε_{eff} calculada de esta manera.

6.1. Comparación con Resultados Publicados

De los sistemas tratados a continuación, primero se presentan los resultados de las NP más sencillas: CNS con un núcleo dieléctrico rodeado por un cascarón metálico. Posteriormente se muestra la comparación de sistemas más complicados: MNS de dos cascarones. Para este segundo tipo de NP se tienen ejemplos donde los metales están separados por un cascarón dieléctrico o cuando ambos cascarones son metálicos y por lo tanto están en contacto. Como se verá, en todos estos casos los cálculos con EMT permiten reconstruir de manera aceptable las propiedades ópticas de los diversos sistemas en un rango de 200 a 1000 nm . En particular, la posición de las resonancias puede aproximarse satisfactoriamente pero no siempre su intensidad; los casos de mayor discrepancia corresponden a sistemas con cascarones más delgados, posiblemente debido a acoplamiento plasmónico entre las dos superficies de los cascarones.

6.1.1. CNS

CNS de agua-oro. Comparación con Ref. [9].

Para empezar, en la Fig. 6.1 se muestra una gráfica con la sección de absorción, C_{abs} , de varios CNS con núcleo de agua y un cascarón de oro. En todos ellos, el radio exterior, R_2 , es de 15 nm y se modifica el grosor del cascarón al cambiar el radio interno, R_1 ; las distintas curvas corresponden a: $\frac{R_1}{R_2} = 0.2$, línea roja; $\frac{R_1}{R_2} = 0.4$, amarilla; $\frac{R_1}{R_2} = 0.6$, verde; y $\frac{R_1}{R_2} = 0.8$, azul. Además, las líneas punteadas son los valores publicados en [9]

para CNS de las mismas dimensiones y calculados usando el método de Representación Espectral. Como puede verse, los resultados con homogeneización recursiva son satisfactorios, sobre todo cuando el cascarón de oro es grueso. La desviación respecto a los datos del artículo [9] para los cascarones más delgados podría explicarse debido a alguna discrepancia en la implementación de la corrección por efectos de tamaño en la permitividad del oro, aunque es más probable que cuando el grosor de un cascarón es pequeño, el modelo de EMT no permita reproducir correctamente la intensidad de las resonancias, según se verá en los ejemplos siguientes, en particular los que incluyen cascarones delgados de oro. Esto quiere decir que no siempre es posible representar el acoplamiento entre los LSP que se inducen en las dos superficies [38,50].

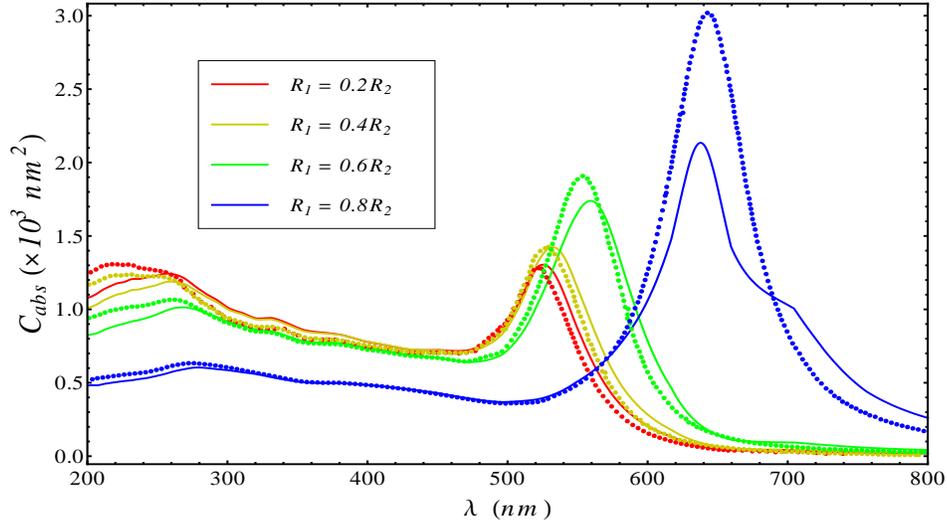


Figura 6.1: C_{abs} de varios CNS de agua-oro al variar el grosor del cascarón de oro. Las líneas sólidas son los cálculos con EMT y las punteadas los datos publicados en [9].

CNS de sílice-oro. Comparación con Ref. [10].

Posteriormente, en la Fig. 6.2, puede verse una gráfica de la eficiencia de extinción, Q_{ext} , de varios CNS con un núcleo de sílice rodeado por un cascarón de oro. En la figura 6.2a el radio externo tiene un valor constante – $R_2 = 70 \text{ nm}$ – y se modifica el grosor de la capa de oro al usar varios radios del núcleo de sílice, R_1 . Puede apreciarse la capacidad

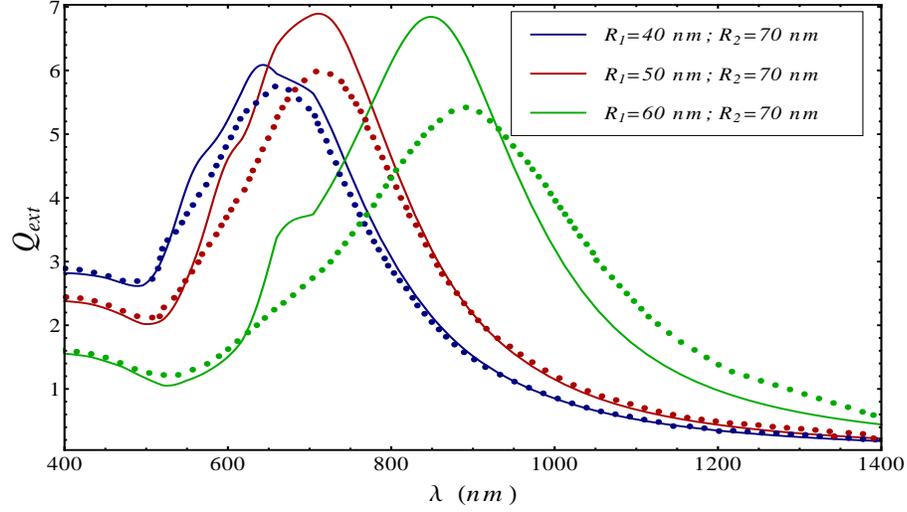
de sintonización que poseen los CNS al modificar sus dimensiones. A su vez, en la imagen 6.2b se muestra un caso similar, pero las partículas representadas en esta figura tienen dimensiones que superan los 200 nm de diámetro. Como se ha mencionado antes, para este tamaño la aproximación cuasiestática deja de ser válida y debe utilizarse la teoría completa de Mie para el cálculo de las propiedades ópticas. A pesar de esto, puede apreciarse que los resultados con EMT (curvas continuas) se asemejan a los publicados (curvas punteadas), indicando que el modelo es válido para NP de varios tamaños.

Los datos se obtuvieron de la Ref. [10], donde se especifica que su método consistió en implementar una rutina basada en la Teoría de Mie (TM) generalizada a varias capas que se obtuvo de [51]. En contraste, al usar medio efectivo bastó emplear TM para una esfera homogénea; dadas las grandes dimensiones del segundo conjunto de CNS, se usó hasta el quinto término de la expansión para Q_{ext} que resulta con esta teoría – Ec. (2.30b). Para el primer conjunto no fue necesario utilizar más allá del tercer término de la misma serie.

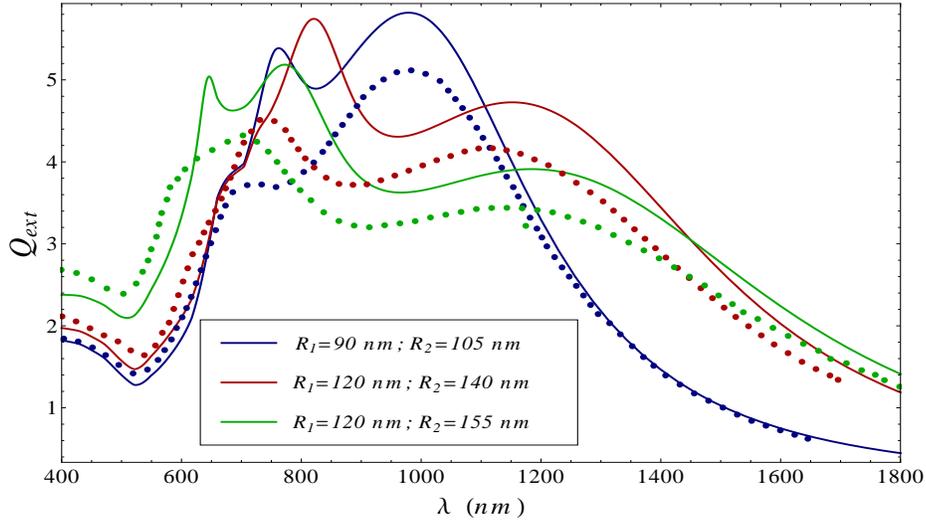
CNS de sílice plata. Comparación con Ref. [18].

Para finalizar con los CNS, en la Fig. 6.3 se muestran las gráficas de las Eficiencias de Esparcimiento (curva azul) y Absorción (curva verde), Q_{sca} y Q_{abs} , para CNS de distintos tamaños con un núcleo de sílice y cascarón de plata. De igual manera, la línea punteada son los datos de la Ref. [18], donde también se especifica que el índice de refracción de la sílice es 1.44 y que las NP están rodeadas por un vidrio con índice de refracción de 1.45.

En la referencia [18] se sintetizan este tipo de partículas con el propósito de fabricar *displays* que esparzan eficientemente la luz. Sus cálculos consideran que se tiene una distribución de tamaños Gaussiana y los datos corresponden a las propiedades ópticas de este conjunto de partículas. Los valores de Q_{sca} y Q_{abs} se obtuvieron con el método de matriz de transferencia, según se especifica en el artículo. Con medio efectivo volvió a usarse la TM y sólo se consideró una sola partícula al realizar los cálculos. A pesar de estas diferencias, las curvas continuas (resultados con homogeneización recursiva) reproducen cualitativamente la tendencia que se reporta para la distribución de partículas (puntos).



(a) Q_{ext} de CNS de sílice-oro. El radio externo es $R_2 = 70 \text{ nm}$.



(b) Q_{ext} de CNS de sílice-oro. $R_2 > 100 \text{ nm}$.

Figura 6.2: Q_{ext} de CNS de sílice-oro de varias dimensiones. Se estudia el efecto de modificar el radio del núcleo (R_1) y el radio mayor de la partícula (R_2). Los puntos corresponden a los datos publicados en [10] y las curvas a los cálculos con medio efectivo.

Otra manera de verificar que el modelo de homogeneización recursiva usado para determinar ϵ_{eff} proporciona una buena manera de aproximar las propiedades ópticas de

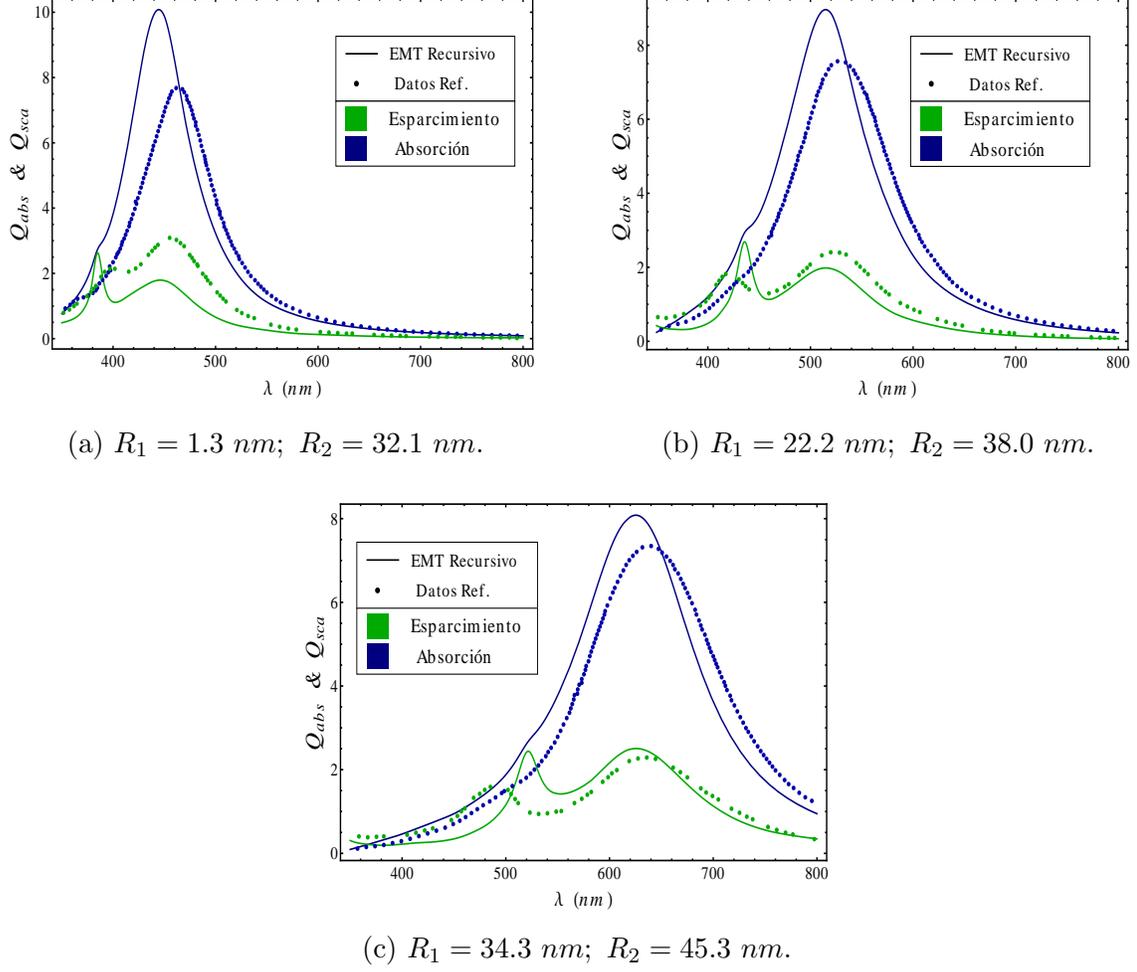


Figura 6.3: Q_{sca} y Q_{abs} de CNS de sílice-plata de varios tamaños. Las líneas sólidas son los cálculos con homogeneización recursiva y las punteadas los datos publicados en [18].

NP, es mediante el cálculo de la *Figure of Merit* (FOM), definida en la Sec. 2.1.2,

$$\text{FOM} = \frac{C_{sca}(\lambda_0)}{2 \langle C_{sca} \rangle + \text{máx} \{C_{abs}\}}, \quad (2.7)$$

con $\langle C_{sca} \rangle$ el promedio de C_{sca} y $\text{máx}\{C_{abs}\}$ el valor máximo de C_{abs} , ambos en el rango de $300 - 700 \text{ nm}$ [18]. En la Tabla 6.1 se incluyen los valores reportados en la referencia [18] para esta cantidad, además de λ_0 , la posición de la resonancia de C_{sca} . También se indican los valores obtenidos usando el esquema propuesto de EMT. De las cantidades en esta tabla puede notarse que ambos métodos indican un corrimiento hacia el rojo en

la resonancia y que el FOM tiende a disminuir conforme aumenta el tamaño del núcleo. Resulta notable que la diferencia entre los dos valores de λ_0 nunca sea mayor a 17 nm, lo que equivale a una discrepancia máxima de 3.7%. Por otro lado, los valores del FOM no se reproducen tan bien, quizá debido a que en el artículo que sirve de comparación utilizan una distribución de tamaños lo que ocasiona un ensanchamiento en las resonancias, mismo que sí influye en $\langle C_{sca} \rangle$ y por lo tanto en el cálculo del FOM. Aún así, puede concluirse que el valor de esta cantidad disminuye junto con el grosor del *shell*.

R_1 (nm)	Referencia		EMT	
	λ_0 (nm)	FOM	λ_0 (nm)	FOM
1.3	458	1.01	445	1.34
22.2	532	0.91	515	1.06
34.3	640	0.81	625	0.96

Tabla 6.1: Valores de FOM y posición de la resonancia de C_{sca} según se reportan en [18] y los obtenidos con homogeneización recursiva (EMT).

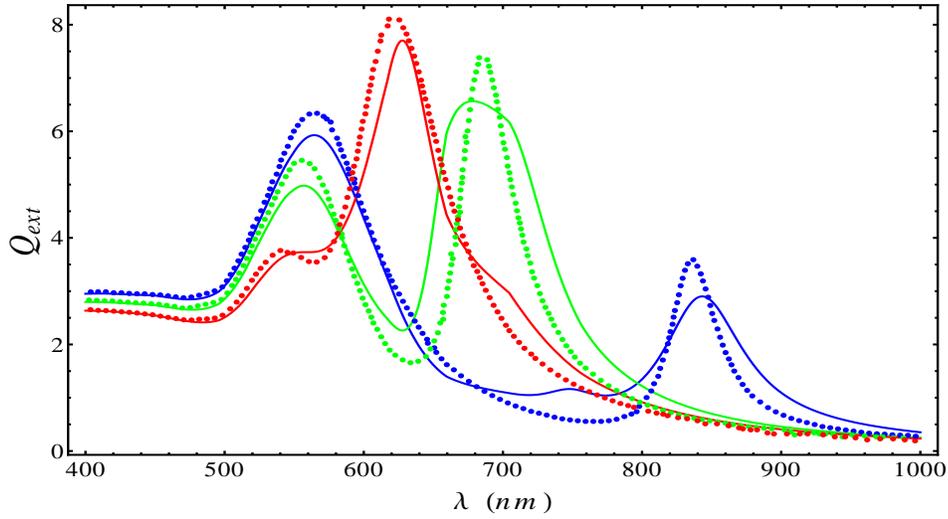
6.1.2. MNS

Ahora se presentarán los resultados obtenidos para MNS esféricos, igual que en la parte anterior, los métodos que se describen en las referencias son o TM generalizada a varias capas o Representación Espectral. De los casos ya mostrados, es evidente que las resonancias de las diversas propiedades ópticas experimentan corrimientos al variar el tamaño del núcleo, el grosor del cascarón e incluso el tamaño total de la NP. Este comportamiento también se observa en MNS, pero ahora se tiene más libertad para modificar estos parámetros, pues se cuenta con más capas.

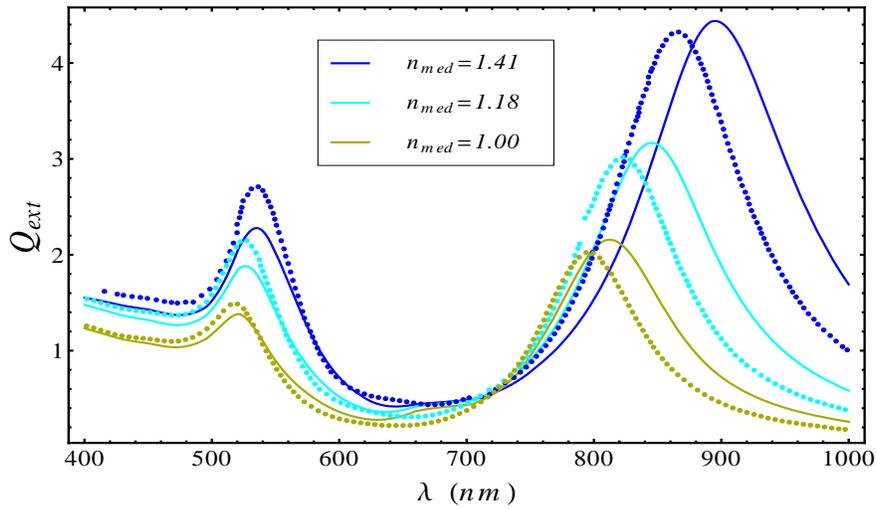
MNS de oro-sílice-oro. Comparación con Ref. [44].

Como primer ejemplo, en la Fig. 6.4 se presentan las gráficas que muestran la Eficiencia de Extinción, Q_{ext} , de una NP con un núcleo de oro, rodeado por un cascarón de sílice, ambos cubiertos por un cascarón externo de oro. En la imagen 6.4a se muestra la variación de la resonancia al cambiar las dimensiones del MNS (sólo se varía el radio del

núcleo en este caso) mientras que en 6.4b se muestra el cambio en Q_{ext} al modificar el índice de refracción del medio que rodea a la NP. Los datos se tomaron de [44]



(a) Q_{ext} de varios MNS al variar el tamaño de su núcleo. $R_1 = 25 \text{ nm}$ (curva azul), $R_1 = 21 \text{ nm}$ (verde), $R_1 = 15 \text{ nm}$ (roja); $R_2 = 30$; $R_3 = 50 \text{ nm}$.



(b) Q_{ext} de un MNS de $R_1 = 20$; $R_2 = 30$; $R_3 = 35 \text{ nm}$ al variar su índice de refracción.

Figura 6.4: MNS de oro-sílice-oro. Las curvas sólidas son los cálculos con homogeneización recursiva y las punteadas los datos publicados en [44].

En [44] se menciona que obtuvieron los cálculos usando TM generalizada a varias

esferas concéntricas, sin embargo, no se especifica si usaron o no correcciones de tamaño finito, lo cual sirve para explicar en parte la discrepancia de los resultados en las intensidades, aunque aún puede notarse que los resultados con EMT reproducen adecuadamente las curvas, sobre todo en la Fig. 6.4a, donde el cascarón externo es considerablemente más grueso que en la Fig. 6.4b. Además, también hay que notar que la curva roja en la primera de estas imágenes es la que más se asemeja a los valores reportados y esta misma curva corresponde, efectivamente, al MNS con los cascarones más gruesos. De igual manera, la curva azul, asociada a la NP con el cascarón intermedio más delgado, se desvía más de la referencia en comparación con la curva verde que corresponde al MNS con capas de grosor intermedio. Es por este análisis que se concluye que la discrepancia entre el modelo de homogeneización recursiva y la solución exacta de Mie se debe a efectos de tamaño en los *shells*.

Este sistema también sirve para verificar que la ecuación para encontrar ε_{eff} planteada en este trabajo – Ec. (5.4a) o (5.4b) – es más adecuada para sistemas de varias capas, en comparación con la Ecuación de Maxwell Garnett (MG) usual – Ec. (5.5). En efecto, utilizando ésta última, el núcleo no contribuiría en lo absoluto al valor de ε_{eff} debido a que es del mismo material que el cascarón externo. Calculando Q_{ext} con esta permitividad se observó que se pierde por completo la resonancia de longitudes de onda mayores; estos cálculos se muestran en la Fig. 6.5. Puede verse que el método de homogeneización recursiva, incluso para esferas, arroja resultados más cercanos a la teoría exacta que el método de MG tradicional.

MNS de plata-agua-plata. Comparación con Ref. [9].

Como segundo caso de estos sistemas, se estudió un MNS de núcleo y cascarón externo de plata con un cascarón interno de agua y se calculó su Sección de Absorción; los resultados se muestran en la Fig. 6.6. Los datos para comparar se obtuvieron de [9], donde se realizaron los cálculos usando representación espectral. Las NP tienen un radio externo y medio constante: $R_3 = 15 \text{ nm}$ y $R_2 = 12 \text{ nm}$ y se modifica el radio del núcleo,

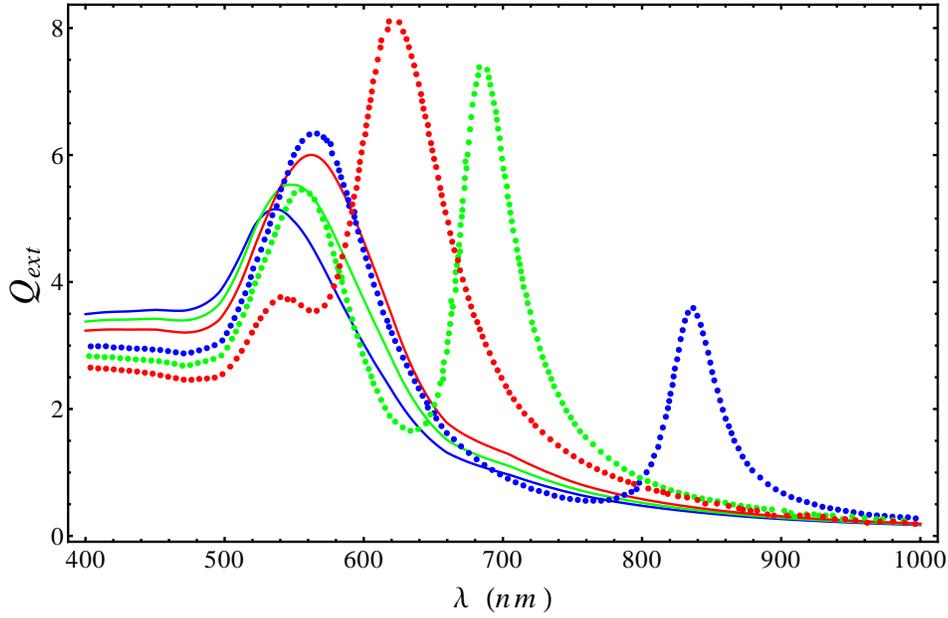


Figura 6.5: Q_{ext} de los mismos MNS que la Fig. 6.4, pero calculando ϵ_{eff} de la manera usual, Ec. (5.5). Es claro que la resonancia de mayor λ desaparece en todos los casos.

R_1 , para mostrar la capacidad de sintonización de las resonancias que presentan estos sistemas.

En este caso, es notable el ajuste que se obtiene con EMT a los datos reportados. En particular, la curva verde describe mejor los resultados de la literatura y esto coincide con que esta curva está asociada al MNS con los cascarones más gruesos. Otro aspecto a resaltar es que en ambas curvas la desviación respecto a los datos de referencia es menor que en la Fig. 6.4, lo cual probablemente indica que el acoplamiento entre los LSP de la superficie de los cascarones es menos significativo para la plata que para el oro. Es decir, los efectos del grosor de los *shells* son mucho menos relevantes al trabajar con plata.

MNS de agua-oro-plata. Comparación con Ref. [8].

Finalmente, el último sistema con el que se comparó, fue un MNS con núcleo de agua rodeado por un cascarón de oro y éstos a su vez recubiertos de una capa de plata. En este sistema se calculó la Sección de Extinción, C_{ext} , manteniendo el grosor del *shell*

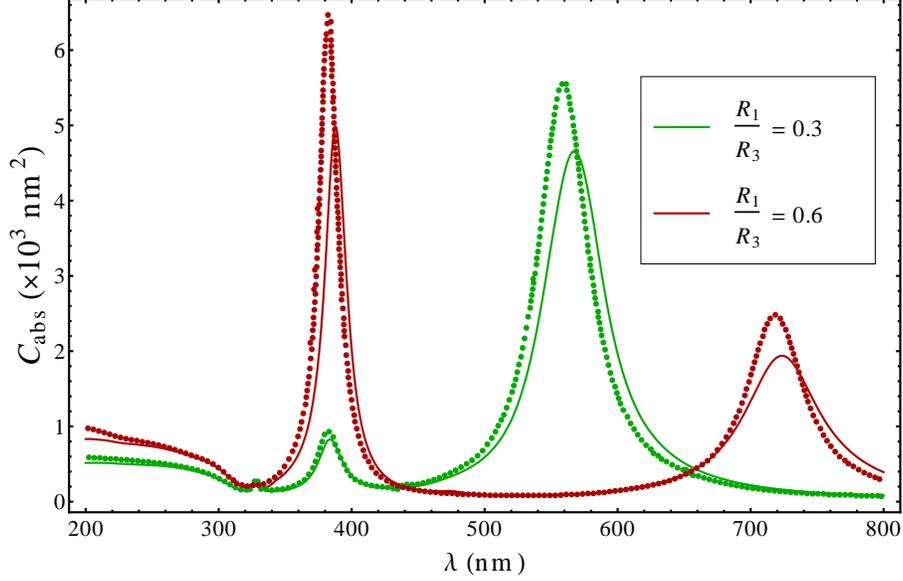


Figura 6.6: C_{abs} de MNS de plata-agua-plata al variar el radio del núcleo: $R_1 = 0.3R_3$ (curva verde) y $R_1 = 0.6R_3$ (curva roja). Las líneas sólidas son los cálculos con homogeneización recursiva y las punteadas los datos publicados en Ref. [9].

de oro constante y modificando el grosor del cascarón externo de plata, δ_{Ag} . El radio exterior del cascarón de oro se tomó como $R_2 = 14 \text{ nm}$ y su grosor de 5.5 nm (*i.e.* $R_1 = 8.5 \text{ nm}$). En la Fig. 6.7 se muestran los resultados obtenidos con EMT (curvas sólidas) y su comparación con [8] (curvas punteadas), donde los cálculos se realizaron usando Teoría de Mie generalizada a varias esferas. Los valores de δ_{Ag} analizados son: 0.5 nm (curva roja), 3.5 nm (curva morada) y 5.5 nm (curva negra).

Puede apreciarse que para este sistema el ajuste entre EMT y la solución *exacta* es bastante bueno, a pesar de tratarse de un sistema complicado de tres materiales distintos. También puede verificarse la afirmación hecha anteriormente sobre la ausencia de acoplamiento entre los LSP al utilizar cascarones delgados de plata, pues incluso cuando éstos son muy pequeños (0.5 nm), los cálculos con homogeneización recursiva son muy cercanos a los obtenidos empleando métodos más elaborados.

Para terminar esta sección, se reportan los valores encontrados para el FOM de este sistema. Como se concluye de las cantidades de la Tabla 6.2, este tipo de NP no posee

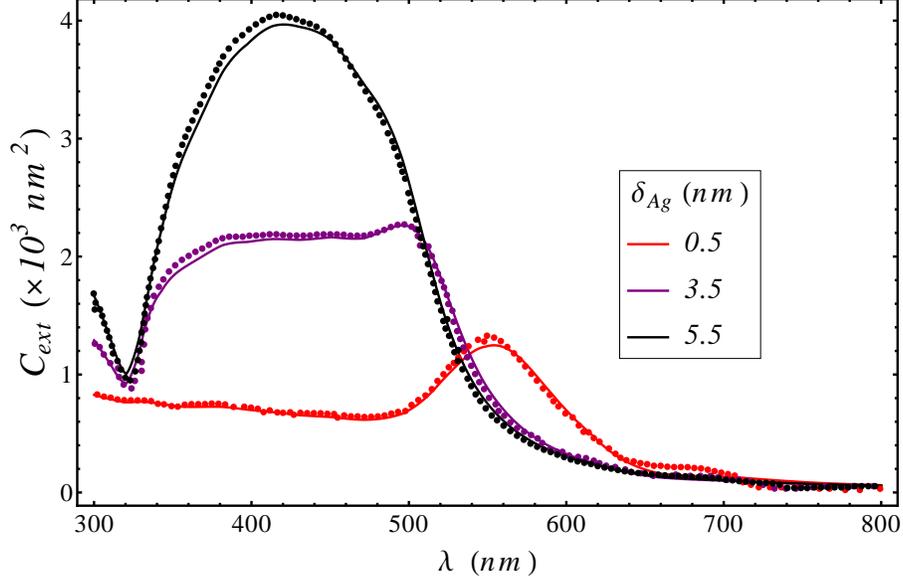


Figura 6.7: C_{ext} de MNS de agua-oro-plata al variar el grosor del cascarón de plata. Las líneas sólidas son los cálculos con EMT y las punteadas los datos publicados en [8].

Secciones de Esparcimiento significativas, en contraste con los CNS de sílice-plata, a pesar de presentar capacidades de sintonización mayores. Este resultado anticipa que sucederá lo mismo para MNS elipsoidales, como se mostrará en el Cap. 7. Los valores tan pequeños que se obtienen de FOM (en todos los casos son menores a 0.1) indican que la mayoría de la energía que transporta la luz es absorbida por las NP y sólo una pequeña fracción se esparce.

δ_{Ag} (nm)	FOM	λ_0 (nm)
0.5	0.02	566
3.5	0.05	513
5.5	0.09	416

Tabla 6.2: FOM y resonancias de C_{sca} de un MNS de agua-oro-plata.

6.2. MNS con Varias Bicapas de *Au-Ag*

El último sistema con esta geometría que se analiza es el MNS con núcleo de agua y múltiples bicapas de *Au-Ag* que se introdujo en la Sec. 5.2.2. Para éste se encontró que

la parte real de ε_{eff} no sufre un cambio significativo, respecto al MNS con dos bicapas de $Au - Ag$, al aumentar el número de cascarones dobles; esto se mostró en los valores de la Tabla 5.1. Por el contrario, este mismo proceso sí afecta de manera visible, en ocasiones hasta un orden de magnitud, a la parte imaginaria de la misma cantidad, especialmente en la región $(300, 500) \text{ nm}$ –ver Fig. 5.8. Como se deduce de los resultados establecidos en el Cap. 2 para el esparcimiento de partículas en el régimen cuasiestático, es justamente la parte imaginaria de la función dieléctrica la que determina la intensidad de las propiedades ópticas¹. Por esto mismo, se espera que las propiedades ópticas de este conjunto de MNS muestren alguna influencia con el número de bicapas.

Para verificarlo, se decidió calcular Q_{ext} para estos sistemas. La elección de usar una Eficiencia en lugar de una Sección se justifica porque así se evita que influya la mayor área transversal que tienen los MNS conforme se agregan más *shells*. Los resultados de estos cálculos se presentan en la Fig. 6.8. Ahí puede apreciarse que, efectivamente, la Eficiencia de Extinción se modifica en cada uno de los MNS tratados. De hecho, puede notarse un corrimiento al rojo en el máximo de Q_{ext} y un ensanchamiento de la resonancia conforme se incrementa el número de bicapas.

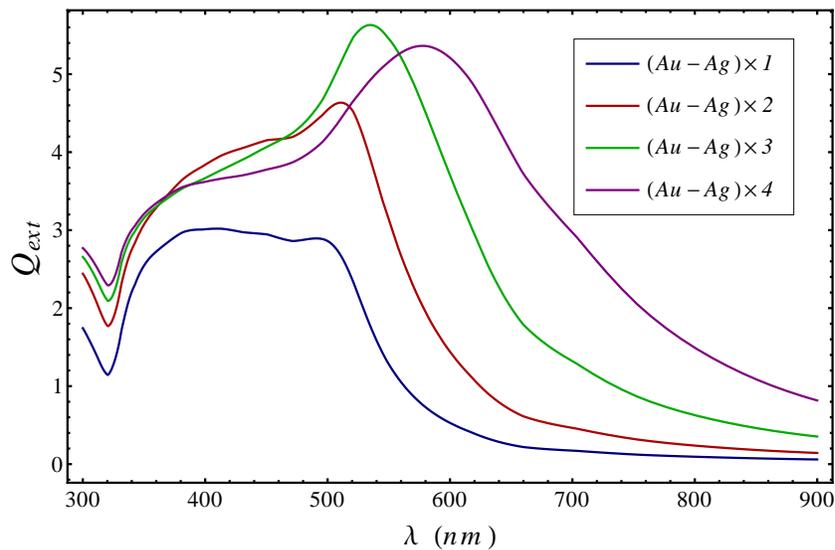


Figura 6.8: Q_{ext} del conjunto de MNS con bicapas de $Au - Ag$, ver Fig. 5.7.

¹ Véase también la discusión en [9].

Capítulo 7

Resultados con Elipsoides

En este capítulo se presentan los resultados de tres sistemas distintos de NP con simetría elipsoidal. Según se ha dicho, en la literatura no se encontró la solución analítica para el problema del esparcimiento y absorción de luz por un elipsoide de tamaño *arbitrario*, sino que sólo hay una solución cerrada – Ec. (2.54) – cuando las dimensiones de la partícula son mucho menores que la longitud de onda de la luz incidente, lo que corresponde al régimen cuasiestático, como se mencionó en el capítulo 2. También se introdujo la ecuación que describe la polarizabilidad de un CNS *cofocal*, Eq. (5.2a), según se obtiene en este mismo régimen. Sin embargo, cuando los semi-ejes de los elipsoides son del orden de 40 *nm* o mayores, la aproximación cuasi-estática deja de ser útil y deben emplearse métodos más sofisticados como DDP o FDTD ^[40].

Dado que la intención de esta Tesis es plantear los alcances del esquema de EMT de homogeneización recursiva, y no elaborar un método para describir la interacción de la luz con partículas elipsoidales, todos los cálculos de esta sección se realizaron usando la aproximación cuasiestática, como suele hacerse en varios trabajos, ver [17, 23, 28].

El primer ejemplo que se estudia, Sec. 7.1, tiene como objetivo mostrar la equivalencia entre la solución exacta de un CNS elipsoidal y la que se obtiene usando homogeneización recursiva. En este mismo sistema puede compararse también las diferencias que se obtienen al utilizar el modelo de Maxwell Garnett usual (MG). Posteriormente se estu-

dian otros sistemas, como un CNS de sílice-plata relajando la constricción de *cofocalidad* (Sec. 7.2.1) y posteriormente un MNS de agua-oro-plata de tamaño fijo pero con distintos grosores del cascarón de oro (Sec. 7.2.2).

7.1. Comparación con la Solución Exacta para CNS

El primer tipo de NP que se estudió en la Sec. 6.1.1 fue un CNS con núcleo de agua rodeado por un cascarón de oro; el medio que rodeaba a la partícula también era agua. Los cálculos con el modelo propuesto de EMT se ajustan bien a los datos publicados obtenidos mediante representación espectral –ver la Fig. 6.1. Los buenos resultados motivaron a que este sistema se generalizara a un CNS elipsoidal y se estudiaran sus propiedades ópticas. Además, como únicamente se tienen dos capas – núcleo y *shell* – el sistema también se presta para abordarse mediante la solución analítica desarrollada en la Sec. 2.3.2. Según se dedujo en esta parte, la polarizabilidad de este sistema, con la luz polarizada en la dirección i , está dada por

$$\alpha_{CNS}^{(i)} = V_2 \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_m) \left[\varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \left(L_1^{(i)} - f L_2^{(i)} \right) \right] + f \varepsilon_2 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\left[\varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \left(L_1^{(i)} - f L_2^{(s)} \right) \right] \left[\varepsilon_m + (\varepsilon_2 - \varepsilon_m) L_2^{(i)} \right] + f L_2^{(i)} \varepsilon_2 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}; \quad (2.56)$$

donde ε_m es la permitividad del medio que rodea al CNS, V_2 es el volumen del elipsoide mayor, y los subíndices 1 y 2 sirven para denotar tanto a la permitividad, $\varepsilon_{1,2}$, como los factores de depolarización, $L_{1,2}^{(i)}$, del núcleo y el cascarón, respectivamente.

El enfoque usando medio efectivo consiste en usar la polarizabilidad de un elipsoide *homogéneo*,

$$\alpha^{(i)} = V \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L^{(i)}(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)}, \quad (2.54)$$

de las mismas dimensiones que el elipsoide externo del CNS, pero con permitividad $\varepsilon_{\text{eff}}^{(i)}$ en lugar de ε_1 y $L_2^{(s)}$ sustituyendo a $L^{(i)}$; la permitividad del medio, ε_m , sigue sin alterarse. Para recordar lo que se justificó en el Cap. 5, el superíndice (i) en la función dieléctrica

efectiva se debe a que para calcularla debe utilizarse el factor de depolarización asociado a la dirección i , Ec. (5.4).

Ahora bien, resulta conveniente comparar las dos distintas maneras de encontrar esta permitividad efectiva: primero, usando el método de homogeneización recursiva que aquí se plantea para describir la permitividad efectiva de un CNS elipsoidal,

$$\varepsilon_{\text{eff}}^{(s)} = \varepsilon_2 \left(1 + \frac{f(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(L_1^{(s)} - L_2^{(s)}f)} \right). \quad (5.3)$$

Y como segunda opción, mediante el modelo de MG usual,

$$\varepsilon_{\text{eff}}^{(s)} = \varepsilon_2 \left(1 + \frac{f(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_2 + L_1^{(s)}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(1 - f)} \right). \quad (5.6)$$

El resultado de la comparación entre la solución analítica y estos dos enfoques de EMT se resume en la Fig. 7.1, donde se muestra la gráfica de C_{ext} en las tres distintas direcciones de polarización. Los CNS que se estudiaron tienen un cascarón de tamaño fijo, con semi-ejes $(a_2, b_2, c_2) = (25, 20, 18) \text{ nm}$. Las dimensiones del núcleo que se probaron son $(a_1, b_1, c_1) = (21.9, 16, 13.4) \text{ nm}$ (curva azul); $(20.5, 14, 11) \text{ nm}$ (curva roja); $(19.2, 12, 8.2) \text{ nm}$ (curva verde); $(18, 10, 4.9) \text{ nm}$ (curva naranja). Puede verificarse que estas dimensiones corresponden, en todos los casos, a elipsoides cofocales. Además, el elipsoide externo se eligió de manera que su *aspect ratio* fuera de $b_2/a_2 = 0.8$ y $c_2/b_2 = 0.9$. En la figura, la curva continua es el cálculo usando la expresión exacta para la polarizabilidad. Ésta se desplazó ligeramente hacia arriba¹ para poder distinguirla de la gráfica con homogeneización recursiva (curva punteada con menor separación entre segmentos). La tercera curva (línea punteada con los segmentos más espaciados) corresponde a usar la ecuación tradicional de MG para obtener ε_{eff} .

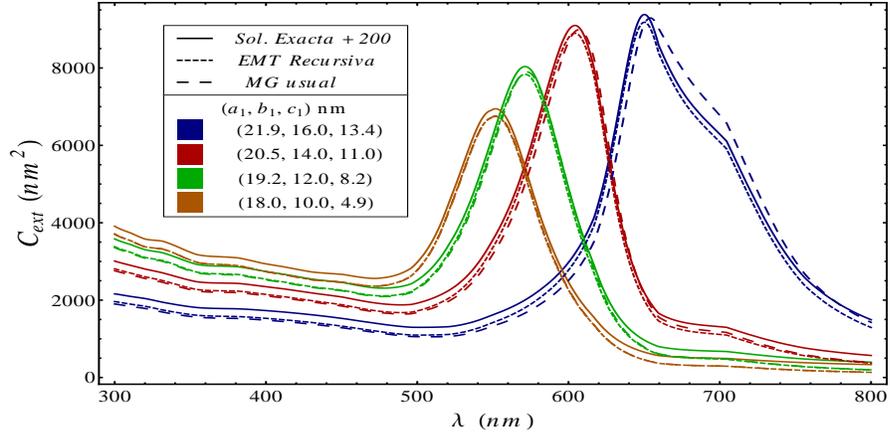
Lo primero que puede concluirse de estas gráficas es el evidente corrimiento hacia el rojo conforme se reduce el grosor de la capa de oro; este comportamiento lo reproducen

¹ 200 unidades para la polarización a lo largo de $\hat{\mathbf{x}}$; y 100 cuando la dirección de polarización era paralela a los otros dos ejes.

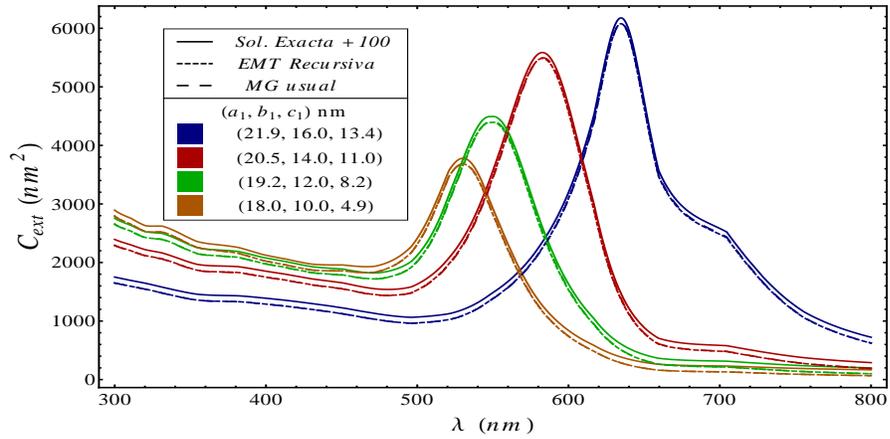
las tres curvas correctamente. Por otro lado, también resulta claro que sólo la gráfica obtenida con homogeneización recursiva reproduce en todo el rango de λ y en cualquier dirección de polarización, a la solución exacta. En contraste, los resultados usando MG usual no siempre son tan cercanos a los predichos por la curva continua. La Tabla 7.1 muestra las diferencias máximas que hay entre los resultados obtenidos con los dos modelos de EMT, en términos de la variación porcentual respecto al valor correspondiente a homogeneización recursiva. Se indica la dirección de polarización en cada caso y la posición en la cual la diferencia es máxima, $\lambda_{\Delta \max}$. Debe notarse que cuando la polarización es paralela a $\hat{\mathbf{x}}$ o $\hat{\mathbf{z}}$, las diferencias son de un orden de magnitud mayor en comparación a cuando el campo eléctrico va en dirección $\hat{\mathbf{y}}$. Respecto a este último punto, y según se observa en las tres gráficas de la Fig. 7.1, los resultados se explican considerando la diferencia que hay entre los factores de depolarización de los dos elipsoides que conforman al CNS, según se mencionó en la Sec. 5.2.3. En esa misma sección también se anticipó que los resultados serían casi indistinguibles en dirección $\hat{\mathbf{y}}$, debido a que $L_1^{(y)} \approx L_2^{(y)}$.

$(a_1, b_1, c_1) \text{ nm}$	Curva	E paralelo a $\hat{\mathbf{x}}$		E paralelo a $\hat{\mathbf{y}}$		E paralelo a $\hat{\mathbf{z}}$	
		$\lambda_{\Delta \max}$	$\Delta \%$	$\lambda_{\Delta \max}$	$\Delta \%$	$\lambda_{\Delta \max}$	$\Delta \%$
(21.9, 16.0, 13.4)	Azul	733	13.3	662	0.61	665	20.70
(20.5, 14.0, 11.0)	Roja	631	9.0	619	1.20	621	16.50
(19.2, 12.0, 8.2)	Verde	605	3.9	587	1.22	593	12.20
(18.0, 10.0, 4.9)	Naranja	582	1.0	567	0.67	580	9.80

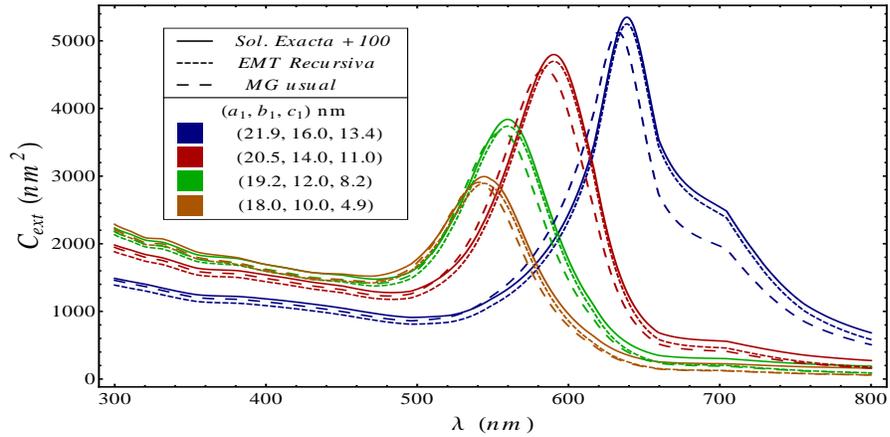
Tabla 7.1: Diferencias porcentuales máximas, y sus posiciones ($\lambda_{\Delta \max}$ en nm), al calcular C_{ext} mediante homogeneización recursiva y según MG usual, en las distintas direcciones de polarización para los sistemas de la Fig. 7.1.



(a) Polarización paralela a \hat{x} .



(b) Polarización paralela a \hat{y} .



(c) Polarización paralela a \hat{z} .

Figura 7.1: Comparación de C_{ext} de CNS elipsoidales, calculada con medio efectivo (curvas punteadas) y la expresión exacta para α (curva continua); ésta última se desplazó hacia arriba por claridad, según se indica en la etiqueta de cada gráfica. El modelo de homogeneización recursiva corresponde a la curva punteada de menor separación y MG usual a la curva con segmentos más separados.

7.2. Otros Sistemas

En esta segunda sección se abordan sistemas para los cuales ya no puede garantizarse que el modelo de homogeneización recursiva reproduzca exactamente las propiedades ópticas², pero que sí puede esperarse que las describa en buena aproximación, dada la versatilidad que ha mostrado en todos los ejemplos anteriores, en especial ver Sec. 6.1.

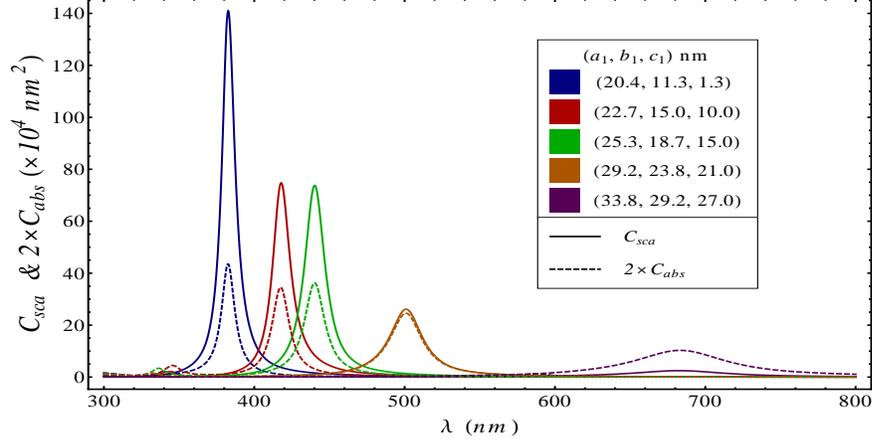
7.2.1. CNS de sílice-plata

Para empezar, se comparará el efecto de la geometría en las secciones de absorción y esparcimiento, C_{abs} y C_{sca} , en un CNS con núcleo de sílice rodeado por un cascarón de plata. Este sistema se examinó en el capítulo anterior cuando la forma de ambos materiales era esférica y ahora se modificará de modo que el cascarón sea siempre un elipsoide de semiejes $(a_2, b_2, c_2) = (38, 34, 32.1) \text{ nm}$. Se estudiará el caso cuando el núcleo sea también un elipsoide, cofocal al cascarón, y posteriormente la situación cuando éste sea esférico. En el primero de éstos, con medio efectivo sigue obteniéndose el mismo resultado que con la expresión exacta de $\alpha^{(i)}$. El segundo caso es un ejemplo del esquema de homogeneización recursiva aplicado a un sistema para el que no existe una solución analítica, incluso en el régimen cuasiestático.

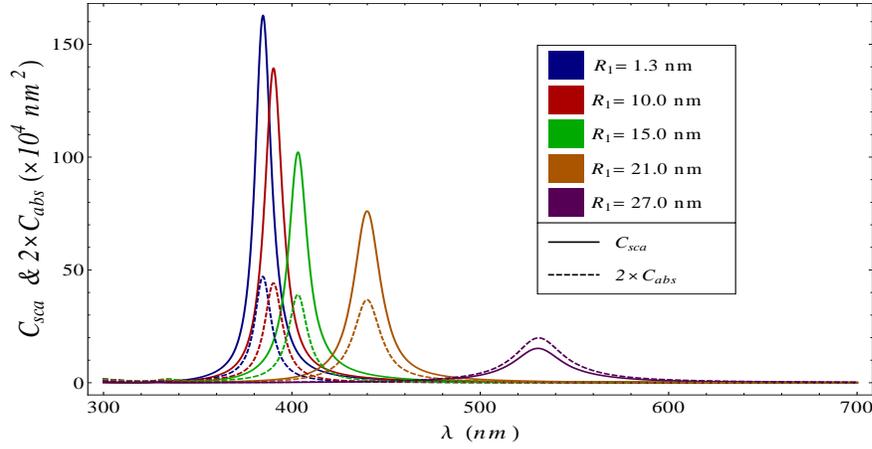
En la Fig. 7.2 se presentan los resultados de la comparación de C_{sca} y C_{abs} para las dos geometrías y con la polarización del campo eléctrico paralela a $\hat{\mathbf{z}}$. Con el núcleo elipsoidal se eligieron los tamaños $(a_1, b_1, c_1) = (20.4, 11.3, 1.3) \text{ nm}$ (curva azul); $(22.7, 15, 10) \text{ nm}$ (roja); $(25.3, 18.7, 15.0) \text{ nm}$ (verde); $(29.2, 23.8, 21) \text{ nm}$ (naranja); $(33.8, 29.2, 27) \text{ nm}$ (morada). Con el núcleo esférico también se estudiaron cinco casos, el radio de cada uno tomado como el semi-eje menor (c_1) del elipsoide correspondiente.

Al usar el núcleo esférico, los dos medios dejan de ser cofocales y por lo tanto ya no puede reproducirse el resultado exacto. Es precisamente en estas situaciones cuando abordar el problema usando medio efectivo es conveniente, pues para este sistema no

² Dentro del régimen cuasiestático.



(a) Núcleo elipsoidal.



(b) Núcleo esférico. En este caso no existe solución exacta por la ausencia de “cofocalidad”.

Figura 7.2: Comparación de C_{sca} y $2 \times C_{abs}$ de un CNS de sílice-plata con un núcleo elipsoidal (a) y esférico (b) (El campo incidente es paralelo a \hat{z}). En el segundo caso no existe solución analítica, pero el método de homogeneización puede usarse para obtener una solución aproximada.

existe una solución analítica. Si se intentara resolver este sistema en particular, usando los métodos de la Sec. 2.3.1, se concluiría que no es posible encontrar un sistema de coordenadas en el cual puedan expresarse las condiciones de frontera – análogas a las Ecs. (2.55) – de manera congruente con ambas geometrías. Lo que a su vez implica que tampoco puede escribirse, consistentemente, el potencial electrostático en términos de funciones separables en ambos sistemas de coordenadas simultáneamente. Por otra

parte, usando el método de homogeneización recursiva se llega a un resultado que muy probablemente refleje el comportamiento real del sistema, al menos de forma aproximada y cualitativa; esto es, con este nuevo modelo de EMT puede suponerse que se describirán adecuadamente las propiedades de sintonización del sistema al modificar su tamaño y materiales constituyentes, además de encontrar la cantidad y el orden correcto de la intensidad de las resonancias presentes.

Para hacer un análisis más detallado de las propiedades ópticas de estas dos configuraciones, en particular del efecto de la geometría en el corrimiento de las resonancias, en las Tablas 7.2 y 7.3 se presentan los valores del FOM y posición de las resonancias (λ_0) de cada uno de los sistemas, diferenciados por la polarización del campo eléctrico. En ambas tablas se aprecia que los valores de FOM son mayores que cuando los dos materiales son esferas (ver la Tabla 6.1), lo que muestra que los elipsoides funcionan mejor como partículas esparcidoras que las NP esféricas. Asimismo, en ambas configuraciones el valor de esta cantidad es esencialmente independiente de la dirección de polarización. Por otro lado, de la primera de ellas puede notarse que la posición de las resonancias es menos susceptible a la dirección de polarización cuando el núcleo es elipsoidal que cuando es una esfera. Esto era de esperarse ya que el sistema esfera-elipsoide es *menos* simétrico comparado con uno compuesto por dos elipsoides cofocales. Sucede lo contrario con el corrimiento al rojo que ocurre cuando se disminuye el grosor del *shell*, pues de los datos de λ_0 resulta claro que éste es mucho más pronunciado cuando se tiene un núcleo elipsoidal.

$(a_1, b_1, c_1) (nm)$	Campo paralelo a \hat{x}		Campo paralelo a \hat{y}		Campo paralelo a \hat{z}	
	FOM	$\lambda_0 (nm)$	FOM	$\lambda_0 (nm)$	FOM	$\lambda_0 (nm)$
(20.4, 11.3, 1.3)	3.8	396.5	3.8	381.9	3.3	373.6
(22.7, 15.0, 10.0)	3.2	409.2	3.0	398.8	2.3	407.4
(25.3, 18.7, 15.0)	2.9	430.2	2.5	421.2	2.3	426.6
(29.2, 23.8, 21.0)	1.6	487.6	1.4	479.5	1.3	482.9
(33.8, 29.2, 27.0)	0.4	660.9	0.4	651.1	0.3	653.4

Tabla 7.2: FOM y posición de las resonancias de C_{sca} de un CNS de sílice-plata con núcleo *elipsoidal*, en las diferentes direcciones de polarización.

$R_1 (nm)$	Campo paralelo a \hat{x}		Campo paralelo a \hat{y}		Campo paralelo a \hat{z}	
	FOM	$\lambda_0 (nm)$	FOM	$\lambda_0 (nm)$	FOM	$\lambda_0 (nm)$
1.3	3.9	395.5	3.9	381.2	3.5	375.0
10.0	3.6	401.2	3.6	386.5	3.4	380.1
15.0	3.1	415.0	3.0	399.6	3.0	392.3
21.0	2.3	457.1	2.4	435.4	2.3	425.4
27.0	0.9	568.3	0.9	528.8	1.0	512.1

Tabla 7.3: FOM y posición de las resonancias de C_{sca} de un CNS de sílice-plata con núcleo *esférico*, en las diferentes direcciones de polarización.

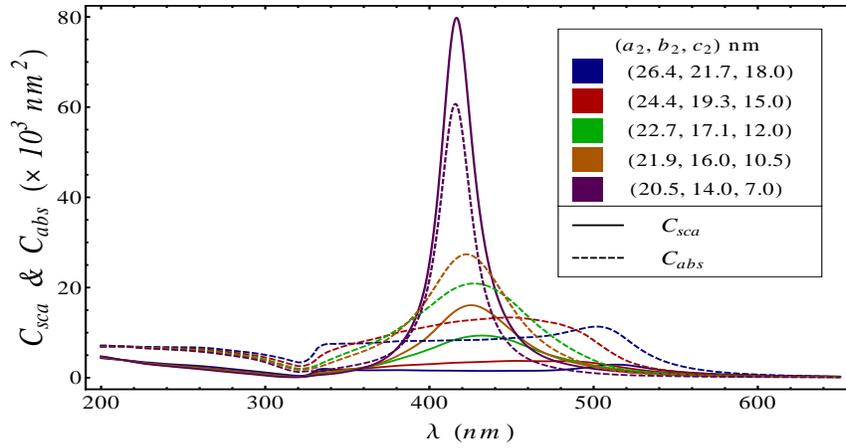
7.2.2. MNS de agua-oro-plata

Finalmente, como tercer ejemplo se estudia un MNS de agua-oro-plata inmerso en agua. Para este sistema se obtuvieron resultados alentadores al comparar con los datos publicados en [8] – Fig. 6.7 –, por lo cual se decidió extender su análisis al caso elipsoidal. Todos los MNS tenían el mismo elipsoide externo hecho de plata con semi-ejes $(a_3, b_3, c_3) = (30, 26, 23) nm$ y un núcleo de agua con dimensiones $(a_1, b_1, c_1) = (20, 13.1, 5) nm$. Se estudiaron varios tamaños del elipsoide intermedio, lo que modificaba el grosor de los cascarones de oro y plata, aunque con todos ellos los semi-ejes se eligieron para que los tres elipsoides fueran cofocales. En la Fig. 7.3 se presentan los resultados para los diversos casos analizados: $(a_2, b_2, c_2) = (26.4, 21.7, 18.0) nm$ (curva azul); $(24.4, 19.3, 15.0) nm$ (roja); $(22.7, 17.1, 12.0) nm$ (verde); $(21.9, 16.0, 10.5) nm$ (naranja); $(20.5, 14.0, 7.0) nm$ (morada).

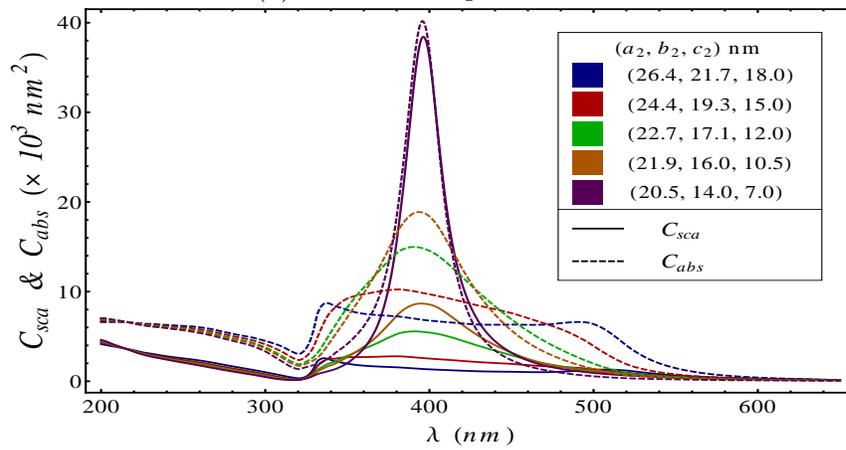
En la figura se aprecia que más que algún tipo de corrimiento, el tamaño del elipsoide intermedio se relaciona con el ancho de la resonancia, haciéndose ésta más angosta conforme el cascarón de oro se hace más delgado y, consecuentemente, el de plata más grueso. Para terminar se calcularon los valores de FOM de estas NP, Tabla 7.4, de modo que pudieran compararse con el caso esférico del capítulo anterior. Las cantidades en esta tabla indican que aunque sí se obtuvo una mejoría considerable, de alrededor de un orden de magnitud, esta configuración aún está lejos de alcanzar los valores obtenidos con el CNS de sílice-plata. También con los valores de λ_0 puede corroborarse que el corrimiento de las resonancias es mucho menor comparado con los otros sistemas analizados. Hay que mencionar que el aumento del FOM se debe principalmente a que se trató con partículas de mayor tamaño que en la configuración esférica de la Sec. 6.1.2 y no a los efectos de la geometría.

(a_2, b_2, c_2) (nm)	Campo paralelo a \hat{x}		Campo paralelo a \hat{y}		Campo paralelo a \hat{z}	
	FOM	λ_0 (nm)	FOM	λ_0 (nm)	FOM	λ_0 (nm)
(26.4, 21.7, 18.0)	0.2	514.0	0.2	335.7	0.3	334.3
(24.4, 19.3, 15.0)	0.2	480.6	0.4	380.2	0.3	337.6
(22.7, 17.1, 12.0)	0.4	432.1	0.8	390.6	0.3	345.9
(21.9, 16.0, 10.5)	0.5	425.4	1.1	394.9	0.3	347.4
(20.5, 14.0, 7.0)	1.1	416.5	3.4	396.3	0.4	348.0

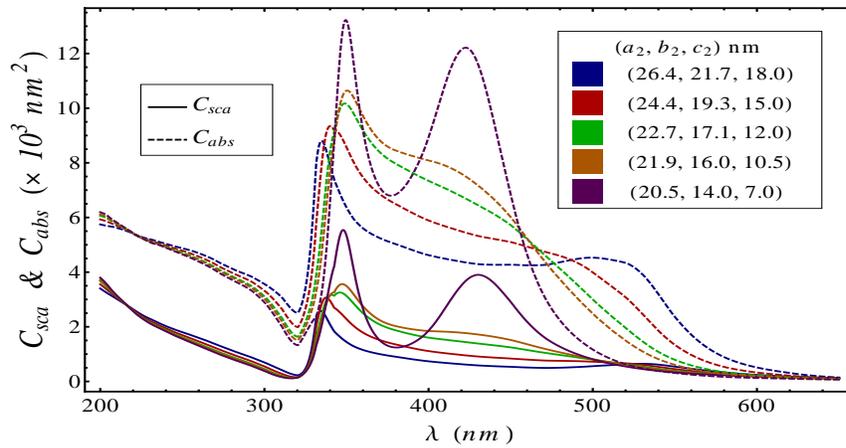
Tabla 7.4: FOM y posición de las resonancias de C_{sca} de un MNS de agua-oro-plata, variando el grosor de ambos cascarones, en las diferentes direcciones de polarización.



(a) Polarización paralela a \hat{x} .



(b) Polarización paralela a \hat{y} .



(c) Polarización paralela a \hat{z} .

Figura 7.3: C_{sca} (curvas continuas) y C_{abs} (curvas punteadas) para un MNS de agua-oro-plata en las diferentes direcciones de polarización.

Capítulo 8

Conclusiones

En este trabajo se presentó un modelo de medio efectivo (EMT), denominado *homogeneización recursiva*, que permite aproximar la función dieléctrica efectiva, ε_{eff} , de distintos tipos de nanopartículas anidadas de manera sencilla y eficiente. En este tipo de nanopartículas (NP), se tiene una partícula como núcleo rodeada de un cascarón de otro material, que a su vez puede estar rodeado de todo un conjunto de cascarones. Puede haber varios cascarones del mismo tipo, siempre y cuando éstos no sean contiguos. El método consiste básicamente en considerar al núcleo como una inclusión en un medio con una permitividad igual a la del primer cascarón y obtener una permitividad efectiva para estos dos cuerpos. Luego, esta $\varepsilon_{\text{eff}_2}$ se toma como una inclusión del cascarón siguiente, obteniendo así una nueva permitividad efectiva, $\varepsilon_{\text{eff}_3}$. Esto se hace hasta haber considerado todas las capas de la NP y así obtener la función dieléctrica efectiva del sistema completo. La ecuación que representa todo este proceso es (5.4), que define a ε_{eff} de forma recursiva, lo que justifica el nombre del modelo.

Esta manera de ir tomando una sola capa a la vez, en cada paso de la homogeneización, tiene la ventaja de que *todas* las capas aparecen pesadas en el valor final de ε_{eff} , independientemente de que haya o no cascarones del mismo material, lo cual no siempre es posible con el método que usualmente se sigue en la literatura [43,47,52]. Siendo más específico, la ecuación que se presenta en [43] consideraría a todos los cascarones y al

núcleo de la NP como inclusiones individuales – pesándolos con su fracción de llenado correspondiente – dentro de un medio con la permitividad del cascarón exterior. Esta ecuación incluye una suma de términos proporcionales a $(\varepsilon_e - \varepsilon_i)$, siendo ε_e y ε_i las permitividades del cascarón externo y de la i -ésima inclusión. Por lo tanto, si alguno de los *shells* está hecho del mismo material que el cascarón externo, su contribución a ε_{eff} es nula. En las Secs. 5.2.1 y 6.1.2 se muestra que al emplear esta fórmula en un MNS (siglas de *multilayered nanoshell*) de oro-sílice-oro se pierde por completo una de las resonancias en la eficiencia de extinción, independientemente de las dimensiones del sistema. Por el contrario, al emplear el modelo de homogeneización recursiva, pueden distinguirse todas las resonancias presentes, además de que los cálculos se ajustan a los datos publicados en [44] según se observa en el primer ejemplo de la Sec. 6.1.2.

Cuando la NP anidada únicamente consta de dos capas (CNS, por la siglas de *conventional nanoshell*), existe teoría desarrollada y se conocen expresiones cerradas para la polarizabilidad del sistema cuando éste se compone de esferas concéntricas o elipsoides cofocales, y puede usarse el régimen cuasiestático. Inclusive, en la Ref. [1], se ha desarrollado un modelo similar al propuesto en este trabajo, pero que únicamente se verifica para CNS esféricos, llamado homogeneización *interna*. En la sección final del Capítulo 5 se compara este modelo con el descrito en esta tesis, concluyendo que sólo el esquema de homogeneización recursiva proporciona una distinción clara de otras teorías de EMT, además de ser una versión generalizada del presentado en [1].

Asimismo, a partir de ε_{eff} , obtenida recursivamente, pudieron calcularse las propiedades ópticas de múltiples sistemas reportados en la literatura, encontrando un buen ajuste con ellos y reproduciendo las características principales de estas propiedades, de forma cualitativa. Esto motivó a extender el uso del modelo y aplicarlo a sistemas para los que no existe solución exacta, ni siquiera en el régimen cuasiestático, como elipsoides no cofocales. Un caso particular de éstos sería una esfera rodeada de un elipsoide como el que se estudia en la Sec. 7.2.1. Para este tipo de NP no se afirma que el modelo de homogeneización recursiva arroje resultados que reproduzcan con precisión las propiedades

ópticas de los sistemas reales, pero sí que describa de manera aproximada y cualitativa algunas de sus características, como número y posición de las resonancias o el orden de magnitud de su intensidad. En este sentido, el modelo de EMT aquí presentado serviría como una guía para anticipar el valor de algunas propiedades dentro de cierto rango y para refinarlo habría que implementar métodos más sofisticados, como DDA o FDTD [15, 40]. Esto debido a la imposibilidad de aplicar enfoques más directos por la falta de simetría.

Resumiendo, el modelo de homogeneización recursiva provee una manera de calcular la permitividad efectiva donde todas las capas que componen a la NP son contabilizadas, aunque haya materiales repetidos; proporciona una distinción clara, matemática y conceptualmente, de los otros modelos de EMT; produce expresiones que son equivalentes a resolver la ecuación de Laplace en el régimen cuasiestático, incluso para configuraciones elipsoidales; y se ha verificado que permite calcular las propiedades ópticas de varios sistemas en muy buena aproximación.

8.1. Limitaciones del Método

También es importante describir las restricciones y limitaciones de modelo de homogeneización recursiva que se descubrieron a lo largo de este trabajo, todas ellas relacionadas con el tamaño de las NP o con el grosor de los cascarones. Para empezar, aunque en la Sec. 6.1.1 se mostraron ejemplos de CNS con $R_2 = 45 \text{ nm}$ (sílice-plata) y hasta de $R_2 = 70 \text{ nm}$ (sílice-oro) para los que se calcularon satisfactoriamente sus propiedades ópticas, y análogamente, en la Sec. 6.1.2 se verificó lo mismo para un MNS de oro-sílice-oro con radio externo de $R_3 = 50 \text{ nm}$, también se pudo observar que cuando las dimensiones del radio externo son mayores a 100 nm empiezan a ocurrir desviaciones de los datos publicados, como puede apreciarse para el segundo conjunto de CNS de sílice-oro de la Sec. 6.1.1.

Aquí es importante distinguir que *la discrepancia se debe a haber utilizado homogeneización recursiva*, más que a algún error al calcular las propiedades ópticas pues éstas se obtuvieron tomando varios términos de la expansión resultante de la Teoría de Mie,

que, según se mencionó en la Sec. 2.2.1, se aplica a tamaños arbitrarios. Es decir, los errores provienen de que ε_{eff} no refleja adecuadamente la respuesta al campo eléctrico incidente y no por haber considerado esferas de gran tamaño. Esto es justificable ya que en toda la deducción de los modelos de EMT presentada en los Caps. 4 y 5 se supuso que el campo eléctrico incidente, \mathbf{E}_0 , era *uniforme* a lo largo de todo el medio. Para un campo oscilante, como realmente es la luz, esta condición sólo puede cumplirse de forma aproximada para NP con dimensiones menores a $\approx 50 \text{ nm}$, y empieza a generar dificultades al aumentar el tamaño de los sistemas. Tratándose de medio efectivo, sería necesario introducir efectos de retardo para así tomar en cuenta las variaciones espaciales de \mathbf{E}_0 en una NP que tiene el mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la luz incidente, como es justamente el caso del CNS mencionado. Entonces, el modelo podría mejorarse si se incluyeran estos efectos de retardo, de manera que pudiera aplicarse a sistemas más grandes, que aún son viables experimentalmente.

Otro posible inconveniente se presenta cuando una inclusión se encuentra muy cerca de la superficie de un cascarón, pues aunque el modelo de homogeneización recursiva *no* hace distinciones sobre las posiciones relativas de una inclusión y el medio que la rodea¹, acercarse demasiado las dos superficies podría aumentar sustancialmente el acoplamiento de los plasmones de superficie en cada una de ellas, como se describe en [38] y [50]. Esto conduciría a un corrimiento y a una mayor intensidad de una de las resonancias, que de otra manera no ocurriría. Este efecto también puede observarse en el MNS de múltiples bicapas de oro-plata estudiado en las Secs. 5.2.2 y 6.2, donde cada vez resulta más difícil distinguir el efecto de agregar una bicapa pues los cascarones son delgados respecto al tamaño total del sistema. Por todo esto, se previene de usar el modelo de homogeneización recursiva cuando el grosor de algún cascarón, incluso sólo en alguna porción del mismo, sea muy pequeño comparado con las dimensiones de la NP en cuestión.

¹Y por lo mismo puede aplicarse indistintamente a sistemas menos simétricos, como el CNS tipo esfera-elipsoide descrito más arriba

8.2. Trabajo a Futuro

Finalmente, se mencionan algunas ideas que podrían extender el método desarrollado en este trabajo, además de algunas aplicaciones a otro tipo de sistemas. En primer lugar, ya se comentó la posibilidad de considerar efectos de retardo al desarrollar el formalismo de medio efectivo y así extender el modelo a regímenes de mayor tamaño. Sobre este mismo punto, también podrían tratarse medios no isotrópicos ni homogéneos.

Sin entrar en las dificultades que implicarían estas opciones, quizá una extensión más relevante sería usar el formalismo de representación espectral, desarrollado por Fuchs en [53] y que se ha mostrado que puede aplicarse a una gran cantidad de configuraciones y geometrías [2,9] aún cuando éstas no están definidas por superficies suaves, como cubos, estrellas, icosaedros, etc. De este modo, podría extenderse la teoría y aplicarla a sistemas no homogéneos con sencillez. Un ejemplo de éstos son las denominadas *nanocages* que no son sino una inclusión, generalmente esférica, rodeada por un cubo de algún otro material. Existen varios trabajos [54–57] donde este tipo de estructuras se analizan en busca de posibles aplicaciones derivadas de la gran intensidad del campo eléctrico cerca de la superficie externa. Este aumento en la magnitud del campo es una consecuencia de los bordes rectos de la NP y por lo tanto, resulta interesante investigar el efecto de modificar la geometría [58], para lo cual el modelo de homogeneización recursiva, combinado con la teoría de representación espectral, podría servir también para aproximar algunas de las propiedades ópticas y así fungir como guía en la elección de materiales y dimensiones de los sistemas.

Por último, otra posible rama donde podría aplicarse este modelo de medio efectivo, sin la necesidad de incluir efectos de retardo sería en los nuevos estudios y experimentos realizados sobre dielectroforesis y “electrorrotación” [59–62]. Como en estos experimentos usualmente se usan campos eléctricos estáticos o que fluctúan muy lentamente, los efectos de retardo en la respuesta del material podrían ignorarse, a pesar de tratar con dimensiones de algunas micras. Como se mencionó al principio del Cap. 3, estos sistemas no

exhibirían resonancias plasmónicas por su gran tamaño ^[3], pero a pesar de esto podría usarse ε_{eff} para describir su respuesta a los campos eléctricos externos.

Parte III

APÉNDICE

Apéndice A

Procedimiento, Algoritmos y *Scripts* de *Mathematica*

En este capítulo se explica con detalle el método para determinar la permitividad efectiva de los distintos sistemas estudiados, así como el código necesario para estos cálculos de ε_{eff} y de las propiedades ópticas relevantes usando teoría de Mie o la aproximación cuasiestática.

A.1. Cálculos de ε_{eff}

A.1.1. Función dieléctrica del oro y de la plata

Como se verá en los Capítulos 6 y 7, en todos los casos analizados, tanto CNS como MNS, únicamente se usaron oro y plata como metales constituyentes de las nanopartículas. Esto se debe principalmente a que son los metales más utilizados en la fabricación de nanopartículas para las aplicaciones ya mencionadas en el Capítulo 3. Además, los datos experimentales de su índice de refracción pueden encontrarse con facilidad, por ejemplo en el artículo de Johnson y Christy, Ref. [4]. En este trabajo se tabulan la parte real e imaginaria de los índices de refracción del oro, plata y cobre en un rango de

(0.64, 6.47) eV en frecuencia, lo que equivale a (191.65, 1937.45) nm en longitud de onda. Existen otras referencias donde también pueden encontrarse estos datos, por ejemplo, *Handbook of Optical Constants of Solids* de Palik, Ref. [5], sin embargo, todos los artículos con los que se comparan los resultados usan los datos reportados en la primera fuente, con excepción de [18] que utiliza a [5]. Dado que hay ciertas discrepancias entre estas referencias, es importante especificar, por cuestiones de reproducibilidad, que las funciones dieléctricas *de bulto*, del oro y la plata, se determinaron a partir de los valores del índice de refracción (complejo), según se reporta en el trabajo de Johnson y Christy. Para esto se usó el hecho de que $n = \sqrt{\varepsilon}$. Entonces, si $n = n' + in''$ y $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$, puede verificarse que

$$\varepsilon' = (n')^2 - (n'')^2; \quad (\text{A.1a})$$

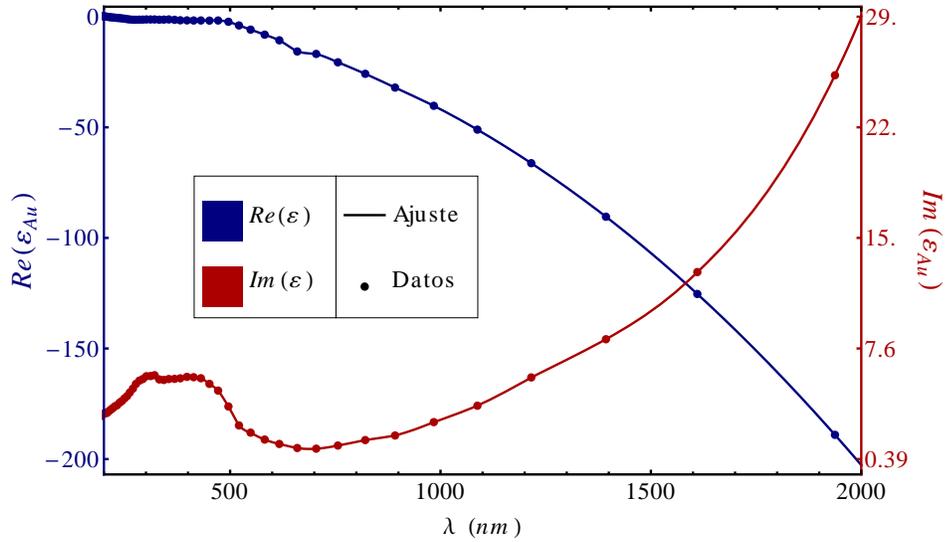
$$\varepsilon'' = 2 n' n''. \quad (\text{A.1b})$$

Aplicando estas ecuaciones a cada par de datos reportados de n' y n'' se obtuvo un valor asociado de ε .

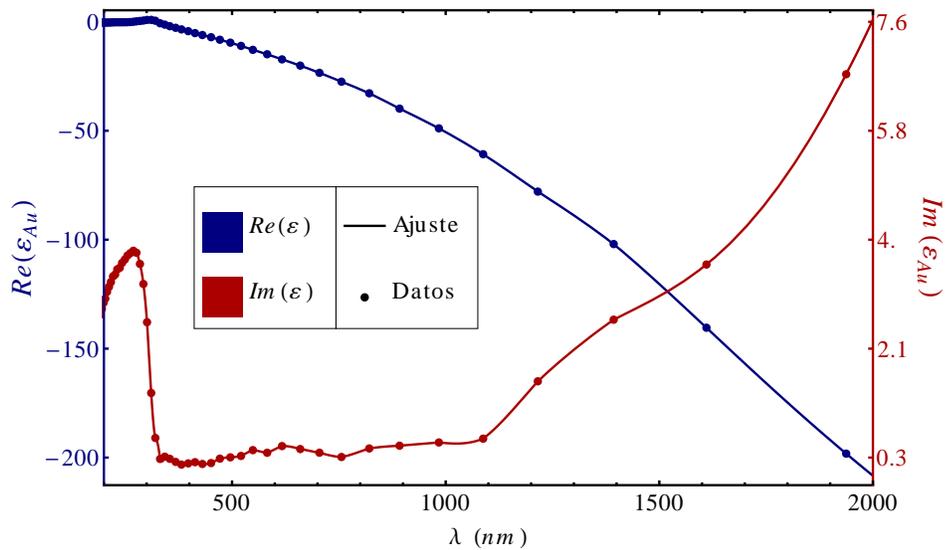
Una vez que se obtuvieron los valores de ε para estos dos metales, se procedió a implementar una interpolación cúbica entre los distintos datos obtenidos, según se sugiere en [10]. Esto se hizo usando la función `Interpolation` de *Mathematica*, con 3 como la opción de `InterpolationOrder`. La interpolación para las partes real e imaginaria de la permitividad de cada metal se realizó por separado y luego se definieron *funciones* (dentro de *Mathematica*) como la suma compleja de cada una de estas interpolaciones. La ventaja de hacer todo esto es que las funciones definidas como $\varepsilon_{\text{Au}}[\lambda]$ y $\varepsilon_{\text{Ag}}[\lambda]$, para el oro y la plata, respectivamente, pueden tratarse como cualquier otro tipo de función en *Mathematica*¹, lo que facilita su cómputo y hace más eficientes los programas. En la Fig. A.1 se muestran los valores obtenidos de ε_{Au} y ε_{Ag} a partir de los datos de [4]. Los

¹ Esto quiere decir que estas funciones pueden integrarse y derivarse (numéricamente), graficarse, etc., y manipularse simbólicamente igual que cualquier otra función incluida en el software, como `Sin`, `Log`, etc.

puntos corresponden a la permitividad calculada usando los datos del índice de refracción reportados y las curvas son las funciones obtenidas con la interpolación.



(a) Gráfica de ϵ_{Au} .



(b) Gráfica de ϵ_{Ag} .

Figura A.1: Gráfica de la parte real (azul) e imaginaria (roja) de ϵ_{Au} y ϵ_{Ag} . Los puntos son los datos de la referencia y las curvas son la interpolación.

Un último comentario respecto a la metodología para determinar las funciones dieléctri-

cas. En principio, no es necesaria la interpolación para encontrar ε_{eff} ni las propiedades ópticas de las nanopartículas estudiadas, pues se podrían calcular estas cantidades sólo en los valores de ω (o, equivalentemente, λ) reportados en el artículo de Johnson y Christy. Una desventaja de este método es que una resonancia puede estar justo entre dos de los valores para los cuales se hicieron los cálculos, lo que impediría determinar correctamente su posición. Sin embargo, el problema más serio es que al interpolar cantidades como Q_{ext} directamente con un conjunto finito de datos, hay cierta inestabilidad numérica, lo que se muestra como oscilaciones en los valores de esta cantidad. Por el contrario, al usar el método descrito interpolando la permitividad desde un principio, estas oscilaciones desaparecen completamente. Entonces, aunque posiblemente esta inestabilidad podría evitarse usando un algoritmo más elaborado, por sencillez se prefirió usar la interpolación directamente con los datos experimentales de la permitividad.

A.1.2. Corrección a ε por efectos de tamaño

Como se mencionó en la Sec. 1.2, cuando las partículas tienen dimensiones menores a 40 nm [2], es necesario tomar en cuenta que habrá efectos de esparcimiento en la superficie de la partícula, por lo que debe agregarse un término de corrección a la función dieléctrica de bulto. Como se recordará del Capítulo 1, esta corrección a $\varepsilon_{\text{bulk}}$ depende de la frecuencia, ω , de la luz incidente (o su longitud de onda, λ); de una trayectoria libre media, L_{eff} ; y de parámetros intrínsecos del material, como su velocidad de Fermi o su frecuencia de oscilación de plasma. La ecuación que se presentó para estos efectos es

$$\varepsilon_{\text{corr}}(\omega) = \varepsilon_{\text{exp}}(\omega) + \frac{i\omega_p^2 v_f A}{L_{\text{eff}} \omega (\omega + i\Gamma)^2 + iA v_f (\omega^2 + i\omega\Gamma)}, \quad (1.15)$$

donde se supuso que la permitividad experimental corresponde justamente a la de bulto, $\varepsilon_{\text{exp}} = \varepsilon_{\text{bulk}}$.

Primero, se especificará la manera de determinar los distintos parámetros en esta última ecuación antes de describir el método para calcular L_{eff} . Los valores de ω_p , la

frecuencia de oscilación del plasma, Γ , el factor de amortiguamiento, y de la velocidad de Fermi, v_F , del oro y la plata se obtuvieron de [14]. Luego, como se mencionó en el Capítulo 1, la teoría no proporciona ningún criterio claro para especificar el valor de A , por lo que su valor se ajustó para que los cálculos realizados con el nuevo esquema de medio efectivo reprodujeran los resultados publicados. Como también se hizo notar anteriormente, el valor de A simplemente modifica la intensidad de las resonancias, pero no su posición, por lo que esta metodología no influye en los resultados de corrimiento de las resonancias plasmónicas y capacidades de sintonización de los distintos sistemas analizados. Con esto en mente, se encontró que los valores de este parámetro que arrojan resultados más similares a los publicados son

$$0.25 \leq A_{Au} \leq 0.30; \quad (\text{A.2a})$$

$$0.20 \leq A_{Ag} \leq 0.30. \quad (\text{A.2b})$$

L_{eff} para sistemas con geometría esférica

En la Sección 1.2 se especificó que cuando se trata con sistemas esféricos, ya sea una esfera sólida o cascarones con esta geometría, los valores que se acostumbra [6, 7, 9] usar para L_{eff} son:

$$L_{\text{esf}} = 4 \frac{V}{S} = \frac{4}{3} R; \quad (1.13)$$

$$L_{\text{shell}} = \frac{4(r_e^3 - r_i^3)}{3(r_e^2 + r_i^2)}; \quad (1.14)$$

siendo R el radio de la esfera, y r_e y r_i los radios externo e interno del cascarón, respectivamente. Se enfatiza que las ecuaciones anteriores no son únicas y dependen del modelo que se use para estudiar el esparcimiento de los electrones en la superficie de las nanopartículas. Sin embargo, éstas se utilizaron en los artículos donde se especifica que se hizo alguna corrección por tamaño finito.

L_{eff} para sistemas con geometría elipsoidal

Cuando las partículas tienen geometría elipsoidal no está claro cómo poder calcular L_{eff} , aunque en [6] pueden encontrarse ecuaciones para cuando se trabaja con geometrías esferoidales. Ahora bien, dado que el papel de L_{eff} es análogo al de A , además de que no es el objetivo de este trabajo ahondar en los modelos para contabilizar los efectos de tamaño en la función dieléctrica, se usaron fórmulas análogas al caso de configuraciones esféricas.

Notemos que la Ec. (1.14) puede escribirse como

$$L_{\text{shell}} = \frac{4V}{2\langle S \rangle},$$

donde $\langle S \rangle$ es la superficie promedio del cascarón

$$\langle S \rangle = \frac{4\pi(r_e^2 + r_i^2)}{2},$$

y V su volumen. Entonces, generalizando las ecuaciones de sistemas esféricos, para un elipsoide sólido su distancia característica efectiva estará dada por (1.13), en tanto que cuando se trate de un cascarón elipsoidal, se usará la relación

$$L_{\text{shell}}^{(\text{elips})} = \frac{4V}{(S_e + S_i)}, \quad (\text{A.4})$$

siendo S_e y S_i las superficies del cascarón externo e interno, respectivamente.

Ahora, el volumen de un elipsoide de semi-ejes a , b , c es:

$$V_{\text{elips}} = \frac{4\pi}{3}abc. \quad (\text{A.5})$$

Sin embargo, el problema de encontrar su superficie no puede resolverse en términos de funciones elementales [63], sino que involucra calcular integrales elípticas. A pesar de esto, existe una fórmula *aproximada* [64] para este fin:

$$S \approx 4\pi \left(\frac{a^p b^p + a^p c^p + b^p c^p}{3} \right)^{1/p}, \quad (\text{A.6})$$

que con $p = 1.6075$ resulta en un valor que difiere en 1.061 %, como máximo, del valor real. Usando esta aproximación se calcularon las superficies externa (S_e) e interna (S_i) que se requieren para utilizar (A.4), o la superficie de un elipsoide sólido cuando se aplique (1.13) para el núcleo de algún sistema.

Por último, conviene notar que el volumen de un cascarón, *independientemente de su geometría*, puede calcularse mediante

$$V_{shell} = V_{ext}(1 - \delta), \quad (\text{A.7})$$

usando

$$\delta = \frac{V_{int}}{V_{ext}}.$$

En esta ecuación, δ representa la fracción de llenado del cuerpo interno respecto al externo. En otras palabras, es la razón de los volúmenes interno y externo, V_{ext} y V_{int} , que delimitan al cascarón.

A.1.3. *Script de Mathematica para implementar la corrección de tamaño finito*

Como se requieren más parámetros para definir completamente un elipsoide, respecto a los necesarios para describir a una esfera, es necesario tratar estos dos casos por separado.

Corrección a esferas

Los resultados de este trabajo se comparan con artículos donde se estudian varios sistemas (CNS o MNS) similares, siendo la diferencia entre ellos sus dimensiones y dejando los materiales que los constituyen invariantes, usualmente. Por esto, casi todas las

variables de los códigos o *scripts* tienen dos índices, i y k , que sirven para referirse al k -ésimo material del i -ésimo sistema. Así, por ejemplo, $r[1,1]$ denotaría el radio del núcleo del primer tipo de nanopartícula, en tanto que $r[1,2]$ sería el radio del (primer) cascarón del mismo sistema; por otro lado, $r[2,1]$ haría referencia al radio del núcleo de la *segunda* partícula analizada.

Lo primero que hay que hacer es calcular el volumen usando (A.7)². Una vez que éste se conoce, se calcula la superficie externa de cada uno de los cascarones y se obtiene L_{eff} usando (1.13) y (1.14). Finalmente es posible implementar la corrección a ε , denominada *ecor* en el siguiente fragmento del código.

```
(* fracción de ocupación hasta la k-ésima capa del i-ésimo sistema;
Ec. (A.7) *)

$$\delta[i\_ , k\_ ] := \text{If} \left[ k == 1, 0, \left( \frac{r[i, k-1]}{r[i, k]} \right)^3 \right]$$

(* volumen del núcleo o del k-ésimo cascarón *)

$$V[i\_ , k\_ ] := \frac{4 \cdot \pi}{3} r[i, k]^3 (1 - \delta[i, k])$$

(* superficie del núcleo o del k-ésimo cascarón *)

$$S[i\_ , k\_ ] := 4 \cdot \pi r[i, k]^2$$

(* Distancia libre media efectiva del k-ésimo cascarón del i-ésimo
sistema; Ecs. (1.13) y (1.14) *)

$$L_{\text{eff}}[i\_ , k\_ ] := \text{If} \left[ k == 1, 4V[i, k]/S[i, k], \frac{4V[i, k]}{(S[i, k] + S[i, k-1])} \right]$$


(* permitividad con corrección por tamaño finito del k-ésimo shell
del i-ésimo sistema; Ec. (1.15) *)

$$\varepsilon_{\text{cor}}[\lambda\_ , i\_ , k\_ ] := \varepsilon[\lambda, k] + \frac{I \omega p[k]^2 \text{vf}[k] A[k]}{L_{\text{eff}}[i, k] \# (\# + I \gamma[k])^2 + (\#^2 + I \gamma[k] \#) I A[k] \text{vf}[k]} \&[\lambda t \omega[\lambda]]$$

```

En este código, $\lambda t \omega$ es una función que transforma una longitud de onda en el equivalente de frecuencia, medida en eV . Como puede verse, este *script* no hace sino implementar la Ec. (1.15) para la k -ésima capa de la i -ésima nanopartícula. Como habría de

² Nótese que si definimos $\delta[i,1] = 0$ para todos las nanopartículas, entonces esta ecuación aplica incluso para esferas sólidas.

sucedir, la dependencia con i de ϵ_{cor} sólo aparece debido a $Leff[i,k]$, pues es el único término que depende del tamaño del sistema, diferenciando así el i y el $i+1$ de éstos.

Corrección a elipsoides

Para estos sistemas la diferencia es que se requieren tres parámetros para definirlos: $a[i,k]$, $b[i,k]$, $c[i,k]$. Por facilidad, estos tres parámetros se condensaron en la función $par[i,k]$. Además de esto, lo único que cambia es la ecuación para calcular el área, Ec. (A.6). A continuación se muestra el código para aplicar la corrección de tamaño finito a la función dieléctrica.

```
(* parámetros de la k-ésima capa del i-ésimo MNS elipsoidal *)
par[i_,k_]:= {a[i,k],b[i,k],c[i,k]}

(* Funciones para el volumen y superficie (APROXIMADA) de un elipsoide
de ejes a, b, c *)
vol[{a_,b_,c_}]:=  $\frac{4\pi}{3}abc$ 
sur[{a_,b_,c_},p_:1.6075]:=  $4\pi \left( \frac{a^p b^p + a^p c^p + b^p c^p}{3} \right)^{1/p}$ 
(* Fracción de llenado, volumen y superficie del k-ésimo cascarón
*)
δ[i_,k_]:= If [k == 1, 0,  $\frac{vol[par[i,k-1]]}{vol[par[i,k]]}$ ]
V[i_,k_]:= vol[par[i,k]](1 - δ[i,k])
S[i_,k_]:= sur[par[i,k]]
(* Distancia libre media del k-ésimo cascarón *)
Leff[i_,k_]:= If [k == 1, 4V[i,k]/S[i,k], 4V[i,k]/(S[i,k] + S[i,k-1])]

(* permitividad con corrección por tamaño finito del k-ésimo shell
del i-ésimo CNS o MNS *)
εcor[λ_,i_,k_]:= ε[λ,k] +  $\frac{I\omega p[k]^2 A[k]vf[k]}{Leff[i,k]\#(\# + I\gamma[k])^2 + (\#^2 + I\gamma[k]\#) I A[k]vf[k]}$  &[λtω[λ]]
```

Aunque este mismo código puede usarse para esferas – definiendo $b[i,k]=a[i,k]$ y $c[i,k]=a[i,k]$ y pensando en $a[i,k]$ como análogo a $r[i,k]$ –, resultó más conveniente

tratar las dos geometrías por separado, pues como se verá en las Secs. A.2.1 y A.2.2, los programas son distintos en ambos casos, debido a que no se dispone de una “Teoría de Mie” para elipsoides, como ya se ha mencionado.

A.1.4. *Script de Mathematica para calcular ε_{eff}*

Una vez que se tienen las permitividades corregidas, ya puede calcularse la permitividad efectiva de cada uno de los sistemas, utilizando (4.11) – despejando ε_{eff} – si se tienen esferas, o (5.4) si se tienen elipsoides.

En ambos casos $\varepsilon_{\text{incl}}[i, k, \lambda]$ representa la permitividad efectiva del i -ésimo sistema (como función de la longitud de onda), una vez que se han homogeneizado k capas (*i.e.* $k-1$ cascarones, porque $k=1$ corresponde al núcleo). La diferencia entre los dos casos es que cuando se trata con elipsoides también debe especificarse la dirección de polarización de la luz, respecto a los semi-ejes a , b , c que se asumen paralelos a los ejes cartesianos \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} , respectivamente. Esta dirección se especifica con el parámetro s , que toma los valores 1 (\hat{x}), 2 (\hat{y}) o 3 (\hat{z}), dependiendo de la orientación.

La permitividad efectiva, ε_{eff} se reduce a evaluar $\varepsilon_{\text{incl}}$ en el último cascarón, al que se hace referencia con la variable `klast`. Finalmente, se define una función que cuantifica el índice de refracción *relativo* entre el asociado a ε_{eff} y el del medio circundante de la nanopartícula; se denota por `Meff`.

ε_{eff} para esferas

En el caso de esferas, todas estas magnitudes se calculan como se indica en el siguiente *script*.

(* función dieléctrica efectiva HASTA la k -ésima inclusión; aquí es donde se está aplicando la Ec. (5.4) de manera recursiva *)

```
εincl[λ_, i_, k_] := If [k == 1,
```

$$\epsilon_{\text{cor}}[\lambda, i, 1],$$

$$\frac{2\epsilon_{\text{cor}}[\lambda, i, k](1 - \delta[i, k]) + \epsilon_{\text{incl}}[\lambda, i, k - 1](1 + 2\delta[i, k])}{\epsilon_{\text{cor}}[\lambda, i, k](2 + \delta[i, k]) + \epsilon_{\text{incl}}[\lambda, i, k - 1](1 - \delta[i, k])} \epsilon_{\text{cor}}[\lambda, i, k]$$

(* Permittividad efectiva: 'εincl' evaluado en la última capa *)

εeff[λ-, i-]:=εincl[λ, i, klast]

(* Índice de refracción relativo; el índice del medio es Nmed *)

neff[λ-, i-]:=√εeff[λ, i]

Meff[λ-, i-, Nmed_:nmed]:=neff[λ, i]/Nmed

εeff para elipsoides

Otra complicación al tratar con elipsoides es que su permitividad efectiva depende de los factores de depolarización, definidos en el Capítulo 2, Sec. 2.3.1. Para recordar, dado un elipsoide con semi-ejes a , b , c , éstos factores están dados por

$$L^{(s)} = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(a_s^2 + q)f(q)}, \quad (2.51)$$

donde s indica la dirección en la que se calcula y

$$f(q) = \sqrt{(a^2 + q)(b^2 + q)(c^2 + q)}.$$

Para calcularlos en *Mathematica*, el código es

$$f[q-, \{a-, b-, c-\}] := \sqrt{(q + a^2)(q + b^2)(q + c^2)}$$

$$L[s-, \{a-, b-, c-\}] := \text{NIntegrate} \left[\frac{abc}{2} \frac{1}{(q + \{a, b, c\}[[s]]^2) f[q, \{a, b, c\}]}, \{q, 0, \infty\} \right]$$

Ya con estos factores, puede encontrarse εeff de manera casi idéntica que al tener esferas:

(* función dieléctrica efectiva HASTA la k-ésima inclusión; se usa

(5.4) recursivamente *)

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{incl}}[\lambda_{-}, s_{-}, i_{-}, k_{-}] := & \text{If}[k == 1, \\ & \epsilon_{\text{cor}}[\lambda, i, 1], \\ & \epsilon_{\text{cor}}[\lambda, i, k](1 \\ & + \frac{\delta[i, k](\epsilon_{\text{incl}}[\lambda, s, i, k - 1] - \epsilon_{\text{cor}}[\lambda, i, k])}{\epsilon_{\text{cor}}[\lambda, i, k] + (\epsilon_{\text{incl}}[\lambda, s, i, k - 1] - \epsilon_{\text{cor}}[\lambda, i, k])(L[s, \text{par}[i, k - 1]] - \delta[i, k]L[s, \text{par}[i, k]])}] \\ &)] \end{aligned}$$

(* Permitividad efectiva: 'εincl' evaluado en la última capa *)

$$\epsilon_{\text{eff}}[\lambda_{-}, s_{-}, i_{-}] := \epsilon_{\text{incl}}[\lambda, s, i, \text{klast}]$$

(* Índice de refracción relativo; el índice del medio es Nmed *)

$$\text{neff}[\lambda_{-}, s_{-}, i_{-}] := \sqrt{\epsilon_{\text{eff}}[\lambda, s, i]}$$

$$\text{Meff}[\lambda_{-}, s_{-}, i_{-}, \text{Nmed}_{-}:1.33] := \text{neff}[\lambda, s, i] / \text{Nmed}$$

En este caso, sin embargo, la función `Meff` resulta mucho menos relevante, y sólo se definió por completez.

A.2. Propiedades Ópticas

En esta sección se muestra el código empleado para calcular las distintas propiedades ópticas de las partículas esféricas y elipsoidales analizadas. Todos los cálculos del primer tipo de geometría se hicieron usando la Teoría exacta de Mie, descrita en la Sec. 2.2.1, incluso cuando las partículas eran pequeñas y el régimen cuasiestático hubiese sido válido. En contraste, todos los resultados con partículas elipsoidales se obtuvieron a partir de la polarizabilidad obtenida a partir de la teoría desarrollada en 2.3.1, que sólo es válida en el régimen cuasiestático.

A.2.1. *Scripts* de *Mathematica* para calcular las propiedades ópticas de esferas³

Para empezar, es necesario calcular los coeficientes de Mie, Ec. (2.23)

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\psi'_n(mx)}, \quad (2.23a)$$

y

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(mx)}. \quad (2.23b)$$

Con ψ y ξ las funciones de Riccati–Bessel. Una ventaja de utilizar *Mathematica* es que este paquete incluye varias funciones especiales, entre ellas las funciones esféricas de Bessel, necesarias para definir las funciones de Riccati–Bessel. El código es el siguiente

```
(* funciones de esféricas de Bessel *)
j[n_, x_] := SphericalBesselJ[n, x]
y[n_, x_] := SphericalBesselY[n, x]

(* Funciones esféricas de Hankel de primer y segundo tipo *)
h1[n_, x_] := j[n, x] + iy[n, x]
h2[n_, x_] := j[n, x] - iy[n, x]

(* Funciones de Ricatti-Bessel y sus derivadas *)
psi[n_, x_] := x j[n, x]
xi[n_, x_] := x h1[n, x]
psid[n_, x_] := Derivative[0, 1][psi][n, x]
```

³ El código de esta sección es una modificación del que puede encontrarse en [65]. Los cambios se deben principalmente a que se usó una versión más moderna del Software y, mas importante, a que las funciones tuvieron que adaptarse para incluir los múltiples materiales de cada nanopartícula. Además, según el código que se muestra en la Fig. 4.9 de esta referencia, lo que ahí se calcula no son las Secciones de Extinción, Absorción y Esparcimiento, sino sólo el n -ésimo término de su expansión. Las modificaciones al código incluyen también una corrección para que se calcule, efectivamente, cada expansión.

$\xi d[n_ , x_] := \text{Derivative}[0, 1][\xi][n, x]$

(* Coeficientes de Mie; están dados por las ecs. (2.23a) y (2.23b)

*)

$$an[n_ , x_ , m_] := \frac{m \psi[n, m, x] \psi d[n, x] - \psi[n, x] \psi d[n, m, x]}{m \psi[n, m, x] \xi d[n, x] - \xi[n, x] \psi d[n, m, x]}$$

$$bn[n_ , x_ , m_] := \frac{\psi[n, m, x] \psi d[n, x] - m \psi[n, x] \psi d[n, m, x]}{\psi[n, m, x] \xi d[n, x] - m \xi[n, x] \psi d[n, m, x]}$$

Por otro lado, para calcular las Eficiencias de Esparcimiento y Extinción se deben usar las Ecs. (2.30a) y (2.30b), en tanto que para obtener la Eficiencia de Absorción debe despejarse de (2.1):

$$Q_{sca} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2); \quad (2.30a)$$

$$Q_{ext} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re} \{a_n + b_n\}; \quad (2.30b)$$

$$Q_{ext} = Q_{sca} + Q_{abs}. \quad (2.1)$$

Lo que se hace en el programa es calcular el n -ésimo término de estas expansiones y luego se definen las eficiencias como la suma de los primeros n de ellos⁴.

(* Parámetro de Tamaño para la i -ésima esfera se necesita ω en eV

y r en nm (se usa el radio mayor -klast-) *)

$X[\lambda_ , i_ , Nmed_ : nmed] := \lambda t \omega[\lambda] r[i, klast] Nmed / 197$

(* n -ésimo término de la expansión de las eficiencias de esparcimiento y extinción *)

$$QscaMien[n_ , \lambda_ , i_ , Nmed_ : nmed] := \frac{2}{X[\lambda, i, Nmed]^2} * (2n+1) *$$

⁴ Es aquí donde se corrige el error mencionado en la nota al pie anterior

$$(\text{Abs}[\text{an}[n, X[\lambda, i, \text{Nmed}], \text{Meff}[\lambda, i, \text{Nmed}]]]^2 + \text{Abs}[\text{bn}[n, X[\lambda, i, \text{Nmed}], \text{Meff}[\lambda, i, \text{Nmed}]]]^2)$$

$$\text{QextMien}[n, \lambda, i, \text{Nmed}:\text{nmed}] := \frac{2}{X[\lambda, i, \text{Nmed}]^2} * (2n + 1) *$$

$$\text{Re}[\text{an}[n, X[\lambda, i, \text{Nmed}], \text{Meff}[\lambda, i, \text{Nmed}]] + \text{bn}[n, X[\lambda, i, \text{Nmed}], \text{Meff}[\lambda, i, \text{Nmed}]]]$$

(* Serie para Qext, Qsca y Qabs hasta el n-ésimo término *)

$$\text{QscaMie}[n, \lambda, i, \text{Nmed}:\text{nmed}] := \sum_{l=1}^n \text{QscaMien}[l, \lambda, i, \text{Nmed}]$$

$$\text{QextMie}[n, \lambda, i, \text{Nmed}:\text{nmed}] := \sum_{l=1}^n \text{QextMien}[l, \lambda, i, \text{Nmed}]$$

$$\text{QabsMie}[n, \lambda, i, \text{Nmed}:\text{nmed}] := \text{QextMie}[n, \lambda, i, \text{Nmed}] - \text{QscaMie}[n, \lambda, i, \text{Nmed}]$$

Finalmente, como las Secciones de Extinción, Absorción y Esparcimiento no son sino Q_{ext} , Q_{abs} y Q_{sca} multiplicadas por el área transversal de la esfera respectiva, una vez que se tienen QscaMie , QextMie y QabsMie , las secciones respectivas se obtienen mediante

(* Secciones de Extinción, Absorción y Esparcimiento *)

$$\text{CextMie}[n, \omega, i, \text{Nmed}:\text{nmed}] := 0.001\pi r[i, \text{klast}]^2 \text{QextMie}[n, \omega, i, \text{Nmed}]$$

$$\text{CabsMie}[n, \omega, i, \text{Nmed}:\text{nmed}] := 0.001\pi r[i, \text{klast}]^2 \text{QabsMie}[n, \omega, i, \text{Nmed}]$$

$$\text{CscaMie}[n, \omega, i, \text{Nmed}:\text{nmed}] := 0.001\pi r[i, \text{klast}]^2 \text{QscaMie}[n, \omega, i, \text{Nmed}]$$

El factor de 0.001 se agrega para obtener las secciones en unidades de 10^3 nm^2 para que las unidades sean las mismas que las que usualmente se reportan en la literatura [8,9].

A.2.2. *Scripts de Mathematica para calcular las propiedades ópticas de elipsoides*

En el caso de elipsoides las propiedades ópticas se calcularon a partir de la expresión para la polarizabilidad que se obtiene bajo la aproximación cuasiestática. Según se dedujo en la Sec. 2.3, la s -ésima entrada de la diagonal del *tensor* de polarizabilidad (es decir,

la polarizabilidad en la dirección s) es

$$\alpha^{(s)} = V \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L^{(s)}(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)}. \quad (2.54)$$

En esta expresión ε_1 es la permitividad del elipsoide, que en el código deberá sustituirse por ε_{eff} , y ε_m la permitividad del medio circundante. Como se muestra en el código siguiente, implementar esta ecuación no presenta dificultades mayores

```
(* polarizabilidad de un elipsoide en la dirección 's' *)
 $\alpha[\lambda_-, s_-, i_-, nm_ : nmed] :=$ 
vol[par[i, klast]]  $\frac{\varepsilon_{\text{eff}}[\lambda, s, i] - \varepsilon_{\text{med}}[nm]}{\varepsilon_{\text{med}}[nm] + L[s, \text{par}[i, \text{klast}]](\varepsilon_{\text{eff}}[\lambda, s, i] - \varepsilon_{\text{med}}[nm])}$ 
```

Ya con la polarizabilidad pueden calcularse las distintas secciones de extinción

$$C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2; \quad (2.35a)$$

$$C_{abs} = k \text{Im} \{ \alpha \}. \quad (2.35b)$$

Igualmente, en *Mathematica* pueden reproducirse estas ecuaciones

```
(* Secciones de extinción, esparcimiento y absorción para elipsoides *)
Cabs[ $\lambda_-, s_-, i_-, nm_ : nmed$ ] :=  $\frac{2\pi nm}{\lambda} \text{Im}[\alpha[\lambda, s, i, nm]]$ 
Csca[ $\lambda_-, s_-, i_-, nm_ : nmed$ ] :=  $\frac{1}{6\pi} \left( \frac{2\pi nm}{\lambda} \right)^4 \text{Norm}[\alpha[\lambda, s, i, nm]]^2$ 
Cext[ $\lambda_-, s_-, i_-, nm_ : nmed$ ] := Cabs[##] + Csca[##]&[ $\lambda, s, i, nm$ ]
```

En este código, $L[s, \text{par}[i, \text{klast}]]$ es el factor de depolarización definido en 2.51⁵. Finalmente, para comparar con la expresión *exacta* de la polarizabilidad de un elipsoide

⁵ Estos factores también se definen, más detalladamente respecto a su uso en el código, en la Sec. A.1.4 de este apéndice.

cubierto por un cascarón elipsoidal cofocal,

$$\alpha_{CNS}^{(s)} = V_2 \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_m) \left[\varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \left(L_1^{(s)} - fL_2^{(s)} \right) \right] + f\varepsilon_2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\left[\varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \left(L_1^{(s)} - fL_2^{(s)} \right) \right] \left[\varepsilon_m + (\varepsilon_2 - \varepsilon_m)L_2^{(s)} \right] + fL_2^{(s)}\varepsilon_2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}; \quad (2.56)$$

se definieron funciones extras para obtener los cálculos deseados

(* Expresiones para la polarizabilidad y secciones EXACTAS de un
'coated ellipsoid' *)

num α ex[λ -, s-, i-, nm_:nmed] :=

$$\begin{aligned} & ((\epsilon\text{cor}[\lambda, i, 2] - \epsilon\text{med}[\text{nm}]) (\epsilon\text{cor}[\lambda, i, 2] + (\epsilon\text{cor}[\lambda, i, 1] - \epsilon\text{cor}[\lambda, i, 2]) * \\ & \quad (L[s, \text{par}[i, 1]] - \delta[i, 2]L[s, \text{par}[i, 2]])) \\ & \quad + \delta[i, 2]\epsilon\text{cor}[\lambda, i, 2] (\epsilon\text{cor}[\lambda, i, 1] - \epsilon\text{cor}[\lambda, i, 2])) \end{aligned}$$

den α ex[λ -, s-, i-, nm_:nmed] :=

$$\begin{aligned} & (\epsilon\text{cor}[\lambda, i, 2] + (\epsilon\text{cor}[\lambda, i, 1] - \epsilon\text{cor}[\lambda, i, 2]) (L[s, \text{par}[i, 1]] - \delta[i, 2]L[s, \text{par}[i, 2]])) * \\ & \quad (\epsilon\text{med}[\text{nm}] + (\epsilon\text{cor}[\lambda, i, 2] - \epsilon\text{med}[\text{nm}])L[s, \text{par}[i, 2]]) \\ & \quad + \delta[i, 2]L[s, \text{par}[i, 2]]\epsilon\text{cor}[\lambda, i, 2] (\epsilon\text{cor}[\lambda, i, 1] - \epsilon\text{cor}[\lambda, i, 2]) \end{aligned}$$

$$\alpha\text{ex}[\lambda\text{-}, s\text{-}, i\text{-}, \text{nm_}:n\text{med}] := \text{vol}[\text{par}[i, 2]] \frac{\text{num}\alpha\text{ex}[\#\#\#]}{\text{den}\alpha\text{ex}[\#\#\#]} \&[\lambda, s, i, \text{nm}]$$

$$\text{Cabsex}[\lambda\text{-}, s\text{-}, i\text{-}, \text{nm_}:n\text{med}] := \frac{2\pi\text{nm}}{\lambda} \text{Im}[\alpha\text{ex}[\lambda, s, i, \text{nm}]]$$

$$\text{Cscaex}[\lambda\text{-}, s\text{-}, i\text{-}, \text{nm_}:n\text{med}] := \frac{1}{6\pi} \left(\frac{2\pi\text{nm}}{\lambda} \right)^4 \text{Norm}[\alpha\text{ex}[\lambda, s, i, \text{nm}]]^2$$

$$\text{Cextex}[\lambda\text{-}, s\text{-}, i\text{-}, \text{nm_}:n\text{med}] := \text{Cabsex}[\#\#\#] + \text{Cscaex}[\#\#\#] \&[\lambda, s, i, \text{nm}]$$

Por último, el *script* para calcular la FOM de los elipsoides es el siguiente

(* rango del espectro visible en el cual se toman el valor promedio
y el máximo *)

integrance = {300, 700};

```

(* Promedio de la sección de esparcimiento, integrando numéricamente
la Ec. (2.35a) adaptada a elipsoides *)
Cscaave[s_, i_, range_:integrang]:=
$$\frac{\text{NIntegrate}[\text{Csca}[\lambda, s, i], \{\lambda, \text{range}[[1]], \text{range}[[2]]\}]}{\text{range}[[2]] - \text{range}[[1]]}$$


(* Valor de la sección de esparcimiento en la resonancia; el output
es la posición de la resonancia  $\lambda_0$  y el valor de Csca en ella *)
Cscares[s_, i_,  $\lambda_{\text{res}}$ := $\lambda_0$ ]:={ $\lambda/\text{\#}[[2]]$ ,  $\text{\#}[[1]]$ }&[FindMaximum[Casca[ $\lambda, s, i$ ], { $\lambda, \lambda_{\text{res}}$ }]

(* Valor máximo de la sección de absorción; el output es el máximo
de Cabs (segunda entrada) y la longitud de onda donde esto ocurre
(primer entrada)*)
Cabsmax[s_, i_,  $\lambda_{\text{m}}$ := $\lambda_{\text{max}}$ ]:={ $\lambda/\text{\#}[[2]]$ ,  $\text{\#}[[1]]$ }&[FindMaximum[{Cabs[ $\lambda, s, i$ ], 300 <
 $\lambda$ }, { $\lambda, \lambda_{\text{m}}$ }]

(* FOM usando la Ec. (2.7); se obtiene el valor de FOM, la longitud
de onda de resonancia de Csca y la longitud de onda cuando Cabs alcanza
su máximo *)
FOM[s_, i_,  $\lambda_{\text{res}}$ := $\lambda_0$ ,  $\lambda_{\text{m}}$ := $\lambda_{\text{max}}$ ]:=

$$\left\{ \frac{\text{\#}1[[2]]}{2\text{Cscaave}[s, i] + \text{\#}2[[2]]}, \text{\#}1[[1]], \text{\#}2[[1]] \right\}$$
 &[Cscares[s, i,  $\lambda_{\text{res}}$ ], Cabsmax[s, i,  $\lambda_{\text{m}}$ ]

```

Para que la función FOM funcione adecuadamente, es necesario que se introduzcan “a mano” los valores aproximados de la longitud de onda de resonancia λ_{res} y del máximo de C_{abs} , λ_{m} ⁶. Esto se debe a que a veces el programa no puede encontrar de manera automática el máximo global de C_{sca} y C_{abs} y el algoritmo converge a un máximo local. En cambio, dando valores aproximados de las longitudes de onda se garantiza que el valor de FOM que se obtiene corresponda a las resonancias de las propiedades ópticas. Para

⁶ A estas dos cantidades se le han dado los valores (*simbólicos*) por default de λ_0 y λ_{max} , que se ajustan para cada caso cuando las resonancias de todos los sistemas están muy cercanas, lo que evita tener que definir estas longitudes de onda individualmente para cada sistema.

obtener estos valores aproximados de λ , pueden graficarse C_{sca} y C_{abs} y después usar la herramienta `Get Coordinates` que proporciona *Mathematica* para el análisis de gráficas.

En el caso de tratar con esferas, las funciones para calcular la FOM son básicamente las mismas, sólo que omitiendo el argumento `s` en todas ellas.

Bibliografía

- [1] Chettiar, U. K. and Engheta, N.: Internal homogenization: Effective permittivity of a coated sphere. *Optics Express* 20, 22976–22986 (2012) [Citado en las págs. vi, 34, 71, 73, 74, 89, 90 y 119.]
- [2] Noguez, C.: Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment. *The Journal of Physical Chemistry C* 111, 3806–3819 (2007) [Citado en las págs. 5, 9, 44, 48, 94, 122 y 128.]
- [3] Novotny, L. and Hecht, B.: *Principles of Nano-optics*, chap. 12. Cambridge University Press (2012) [Citado en las págs. 6, 7, 47, 48, 51, 52, 54, 55, 56, 57, 58, 60 y 123.]
- [4] Johnson, P. B. and Christy, R.: Optical constants of the noble metals. *Physical Review B* 6, 4370 (1972) [Citado en las págs. 7, 8, 94, 125 y 126.]
- [5] Palik, E. D.: *Handbook of Optical Constants of Solids*, vol. 3. Academic Press (1998) [Citado en las págs. 8 y 126.]
- [6] Coronado, E. A. and Schatz, G. C.: Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles: A geometrical probability approach. *The Journal of Chemical Physics* 119, 3926–3934 (2003) [Citado en las págs. 9, 10, 11, 129 y 130.]
- [7] Blaber, M. G., Arnold, M. D., and Ford, M. J.: Search for the ideal plasmonic nanoshell: the effects of surface scattering and alternatives to gold and silver. *The Journal of Physical Chemistry C* 113, 3041–3045 (2009) [Citado en las págs. 11, 94 y 129.]

- [8] Román-Velázquez, C. E., Noguez, C., and Zhang, J. Z.: Theoretical Study of Surface Plasmon Resonances in Hollow Gold- Silver Double-Shell Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry A* 113, 4068–4074 (2009) [Citado en las págs. 11, 103, 104, 105, 115 y 139.]
- [9] Román-Velázquez, C. E. and Noguez, C.: Designing the plasmonic response of shell nanoparticles: Spectral representation. *The Journal of Chemical Physics* 134, 044116 (2011) [Citado en las págs. 11, 89, 95, 96, 102, 104, 106, 122, 129 y 139.]
- [10] Jain, P. K., Lee, K. S., El-Sayed, I. H., and El-Sayed, M. A.: Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine. *The Journal of Physical Chemistry B* 110, 7238–7248 (2006) [Citado en las págs. 11, 48, 96, 97, 98 y 126.]
- [11] Moroz, A.: Electron mean free path in a spherical shell geometry. *The Journal of Physical Chemistry C* 112, 10641–10652 (2008) [Citado en la pág. 11.]
- [12] Khlebtsov, B., Bogatyrev, V., Dykman, L., and Khlebtsov, N.: Spectra of resonance light scattering of gold nanoshells: Effects of polydispersity and limited electron free path. *Optics and Spectroscopy* 102, 233–241 (2007) [Citado en la pág. 11.]
- [13] Kittel, C.: *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, Inc., 8th edn. (2005) [Citado en la pág. 11.]
- [14] Drude model parameters to fit the dielectric function of free electron metals including plasma frequencies and damping constants for Ag, Al, Au, Cu, K, Na, Pt. <http://www.wave-scattering.com/drudefit.html>. Accessed: 2014-06-12 [Citado en las págs. 11 y 129.]
- [15] Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., and Schatz, G. C.: The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B* 107, 668–677 (2003) [Citado en las págs. 14, 31, 32, 47, 48 y 120.]

- [16] Garcia, M.: Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics* 44, 283001 (2011) [Citado en las págs. 14 y 48.]
- [17] Bohren, C. F. and Huffman, D. R.: *Absorption and Scattering of Light by small Particles*. Wiley–VCH Verlag (2004) [Citado en las págs. 15, 21, 22, 23, 24, 27, 28, 31, 35, 36, 38, 44, 67, 74, 78 y 107.]
- [18] Hsu, C. W., Zhen, B., Qiu, W., Shapira, O., DeLacy, B. G., Joannopoulos, J. D., and Soljačić, M.: Transparent displays enabled by resonant nanoparticle scattering. *Nature Communications* 5, 3152 (2014) [Citado en las págs. 16, 17, 97, 99, 100 y 126.]
- [19] Mie, G.: Pioneering mathematical description of scattering by spheres. *Ann Phys* 25, 337–445 (1908) [Citado en la pág. 18.]
- [20] Griffiths, D. J.: *Introduction to Electrodynamics*. Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2nd edn. (1999) [Citado en las págs. 20, 29, 30, 50, 64 y 65.]
- [21] Born, M. and Wolf, E.: *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. Cambridge University Press (1999) [Citado en la pág. 21.]
- [22] Arfken, G. and Weber, H.: *Mathematical Methods for Physicists*. Elsevier, 6th edn. (2005) [Citado en la pág. 24.]
- [23] Prescott, S. W. and Mulvaney, P.: Gold nanorod extinction spectra. *Journal of Applied Physics* 99, 123504 (2006) [Citado en las págs. 34 y 107.]
- [24] Li, L.-W., Kang, X.-K., and Leong, M.-S.: *Spheroidal Wave Functions in Electromagnetic Theory*, vol. 166. John Wiley & Sons (2004) [Citado en las págs. 34, 45 y 78.]
- [25] Li, L., Yeo, T., and Leong, M.: Bistatic scattering and backscattering of electromagnetic waves by conducting and coated dielectric spheroids: a new analysis using

- Mathematica package. *Progress In Electromagnetics Research* 31, 225–245 (2001) [Citado en las págs. 34, 45 y 78.]
- [26] Mendes, M. J., Tobías, I., Martí, A., and Luque, A.: Light concentration in the near-field of dielectric spheroidal particles with mesoscopic sizes. *Optics express* 19, 16207–16222 (2011) [Citado en las págs. 34 y 45.]
- [27] Mendes, M. J., Luque, A., Tobías, I., and Martí, A.: Plasmonic light enhancement in the near-field of metallic nanospheroids for application in intermediate band solar cells. *Applied Physics Letters* 95, 071105 (2009) [Citado en las págs. 34 y 45.]
- [28] Jones, S. B. and Friedman, S. P.: Particle shape effects on the effective permittivity of anisotropic or isotropic media consisting of aligned or randomly oriented ellipsoidal particles. *Water Resources Research* 36, 2821–2833 (2000) [Citado en las págs. 34 y 107.]
- [29] Landau, L. D., Lifshitz, E. M., and Pitaevskii, L. P.: *Electrodynamics of Continuous Media: Course of Theoretical Physics Vol. 8*. Butterworth-Heinemann (1960) [Citado en las págs. 35 y 67.]
- [30] Byerly, W. E.: *An Elementary Treatise on Fourier's Series, and Spherical, Cylindrical, and Ellipsoidal Harmonics, with Applications to Problems in Mathematical Physics*. Dover Publications (1893) [Citado en la pág. 38.]
- [31] Moon, P. and Spencer, D. E.: *Field Theory Handbook. Including coordinate systems, differential equations and their solutions*. Springer (1971) [Citado en la pág. 38.]
- [32] Stratton, J. A.: *Electromagnetic theory*. McGraw-Hill (1941) [Citado en la pág. 45.]
- [33] Flammer, C.: *Spheroidal wave functions*. Courier Dover Publications (2014) [Citado en la pág. 45.]
- [34] Eustis, S. and El-Sayed, M. A.: Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative

- and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical Society Reviews* 35, 209–217 (2006) [Citado en la pág. 48.]
- [35] Khlebtsov, B. N. and Khlebtsov, N. G.: Biosensing potential of silica/gold nanoshells: Sensitivity of plasmon resonance to the local dielectric environment. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 106, 154–169 (2007) [Citado en las págs. 48, 67 y 72.]
- [36] Stockman, M. I.: Nanoplasmonics: The physics behind the applications. *Physics Today* 64, 39 – 44 (2011) [Citado en la pág. 48.]
- [37] Khlebtsov, N. G.: T-matrix method in plasmonics: An overview. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 123, 184–217 (2013) [Citado en las págs. 48, 67 y 72.]
- [38] Maier, S. A.: *Plasmonics: Fundamentals and Applications: Fundamentals and Applications*. Springer (2007) [Citado en las págs. 48, 49, 51, 52, 59, 96 y 121.]
- [39] Pitarke, J., Silkin, V., Chulkov, E., and Echenique, P.: Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons. *Reports on progress in physics* 70, 1 (2007) [Citado en las págs. 48 y 49.]
- [40] Wang, H., Brandl, D. W., Le, F., Nordlander, P., and Halas, N. J.: Nanorice: a hybrid plasmonic nanostructure. *Nano letters* 6, 827–832 (2006) [Citado en las págs. 60, 107 y 120.]
- [41] Choy, T. C.: *Effective medium theory: principles and applications*. No. 102 in International Series of Monographs on Physics. Oxford University Press (1999) [Citado en las págs. 64, 86 y 92.]
- [42] Aspnes, D.: Local-field effects and effective-medium theory: A microscopic perspective. *Am J Phys* 50, 704–709 (1982) [Citado en la pág. 64.]

- [43] Koledintseva, M. Y., DuBroff, R. E., and Schwartz, R. W.: A Maxwell Garnett Model for Dielectric Mixtures Containing Conducting Particles at Optical Frequencies. *Progress In Electromagnetics Research* 63, 223–242 (2006) [Citado en las págs. 77 y 118.]
- [44] Hu, Y., Fleming, R. C., and Drezek, R. A.: Optical properties of gold-silica-gold multilayer nanoshells. *Optics express* 16, 19579–19591 (2008) [Citado en las págs. 82, 100, 101 y 119.]
- [45] Jackson, J. D.: *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, Inc., 3rd edn. (1999) [Citado en la pág. 86.]
- [46] Garg, A. K.: *Classical Electromagnetism in a Nutshell*. Princeton University Press (2012) [Citado en la pág. 86.]
- [47] Moiseev, S.: Optical properties of a Maxwell–Garnett composite medium with nonspherical silver inclusions. *Russian Physics Journal* 52, 1121–1127 (2009) [Citado en las págs. 92 y 118.]
- [48] Golovan, L. A., Timoshenko, V. Y., and Kashkarov, P. K.: Optical properties of porous-system-based nanocomposites. *Physics-Uspekhi* 50, 595–612 (2007) [Citado en la pág. 92.]
- [49] Rohatgi, A.: WebPlotDigitizer. <http://arohatgi.info/WebPlotDigitizer> [Citado en la pág. 94.]
- [50] Prodan, E., Radloff, C., Halas, N., and Nordlander, P.: A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures. *Science* 302, 419–422 (2003) [Citado en las págs. 96 y 121.]
- [51] Charamisinau, I., Happawana, G., Evans, G., Rosen, A., Hsi, R. A., and Bour, D.: Semiconductor laser insert with uniform illumination for use in photodynamic therapy. *Applied optics* 44, 5055–5068 (2005) [Citado en la pág. 97.]

- [52] Levy, O. and Stroud, D.: Maxwell Garnett theory for mixtures of anisotropic inclusions: Application to conducting polymers. *Physical Review B* 56, 8035 (1997) [Citado en la pág. 118.]
- [53] Fuchs, R.: Theory of the optical properties of ionic crystal cubes. *Physical Review B* 11, 1732 (1975) [Citado en la pág. 122.]
- [54] Skrabalak, S. E., Chen, J., Sun, Y., Lu, X., Au, L., Cobley, C. M., and Xia, Y.: Gold nanocages: synthesis, properties, and applications. *Accounts of Chemical Research* 41, 1587–1595 (2008) [Citado en la pág. 122.]
- [55] Chen, J., Saeki, F., Wiley, B. J., Cang, H., Cobb, M. J., Li, Z.-Y., Au, L., Zhang, H., Kimmey, M. B., Li, X., et al.: Gold nanocages: bioconjugation and their potential use as optical imaging contrast agents. *Nano letters* 5, 473–477 (2005) [Citado en la pág. 122.]
- [56] Ma, Y., Li, W., Cho, E. C., Li, Z., Yu, T., Zeng, J., Xie, Z., and Xia, Y.: Au@ Ag core-shell nanocubes with finely tuned and well-controlled sizes, shell thicknesses, and optical properties. *ACS nano* 4, 6725–6734 (2010) [Citado en la pág. 122.]
- [57] Khlebtsov, B., Khanadeev, V., Maksimova, I., Terentyuk, G., and Khlebtsov, N.: Silver nanocubes and gold nanocages: fabrication and optical and photothermal properties. *Nanotechnologies in Russia* 5, 454–468 (2010) [Citado en la pág. 122.]
- [58] DeSantis, C. J., Weiner, R. G., Radmilovic, A., Bower, M. M., and Skrabalak, S. E.: Seeding Bimetallic Nanostructures as a New Class of Plasmonic Colloids. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 4, 3072–3082 (2013) [Citado en la pág. 122.]
- [59] Pethig, R.: Review article—dielectrophoresis: status of the theory, technology, and applications. *Biomicrofluidics* 4, 022811 (2010) [Citado en la pág. 122.]

- [60] Pethig, R., Menachery, A., Pells, S., and De Sousa, P.: Dielectrophoresis: a review of applications for stem cell research. *BioMed Research International* 2010 (2010) [Citado en la pág. 122.]
- [61] Jones, T. B.: Basic theory of dielectrophoresis and electrorotation. *Engineering in Medicine and Biology Magazine, IEEE* 22, 33–42 (2003) [Citado en la pág. 122.]
- [62] Wang, X.-B., Huang, Y., Holzel, R., Burt, J. P., and Pethig, R.: Theoretical and experimental investigations of the interdependence of the dielectric, dielectrophoretic and electrorotational behaviour of colloidal particles. *Journal of Physics D: Applied Physics* 26, 312 (1993) [Citado en la pág. 122.]
- [63] Tee, G.: Surface Area and Surface Integrals on Ellipsoid Segments.(2007). Tech. rep., CITR, The University of Auckland, New Zealand (2007) [Citado en la pág. 130.]
- [64] Ellipsoid–Wikipedia, the free encyclopedia. http://en.wikipedia.org/wiki/Ellipsoid#Surface_area. Accessed: 2014-06-13 [Citado en la pág. 130.]
- [65] Sönnichsen, C.: *Plasmons in metal nanostructures*. Ph.D. thesis, Ludwig-Maximilians-University of Munich (2001) [Citado en la pág. 137.]