



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

RESPUESTA ÓPTICA DE NANOESTRUCTURAS
AUTOENSAMBLADAS CON ADN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICA

P R E S E N T A:

EVA YAZMÍN SANTIAGO SANTOS

TUTOR:

DR. RAÚL PATRICIO ESQUIVEL SIRVENT



2017



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

Santiago
Santos
Eva Yazmín
55 37 81 60 56
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
412001356

2. Datos del tutor

Dr
Raúl Patricio
Esquivel
Sirvent

3. Datos del sinodal 1

Dr
Julio Javier
Martinell
Benito

4. Datos del sinodal 2

Dr
Carlos
Villarreal
Luján

5. Datos del sinodal 3

Dr
Diego
Solis
Ibarra

6. Datos del sinodal 5

Dr
Ricardo
Méndez
Fragoso

7. Datos del trabajo escrito

Respuesta óptica de nanoestructuras autoensambladas con ADN
100 p.
2017

Resumen

En este trabajo se estudió la respuesta óptica de distintas estructuras compuestas de nanopartículas metálicas, autoensambladas con ADN. La función principal del ADN es estructurar el material de tal forma que se garantiza un arreglo periódico de nanopartículas que no interactúan entre sí. Cada estructura analizada difiere en la fracción de llenado de las inclusiones, el tamaño y la geometría de las partículas, el medio envolvente y la geometría del medio efectivo. Para homogeneizar la estructura, se utilizó Teoría de Medio Efectivo; en particular, se eligió el modelo de Bruggeman después de haberlo comparado con datos experimentales. A partir de esta teoría, se calculó la función dieléctrica efectiva (parte real e imaginaria) del material y el coeficiente de extinción de un volumen igual al de una celda unitaria de la estructura.

Índice general

I	Marco Teórico	1
1.	Respuesta Óptica de Partículas Metálicas	3
1.1.	Campo Eléctrico en la Materia	3
1.1.1.	Función Dieléctrica	4
1.1.2.	Corrección de Tamaño Finito	9
1.2.	Plasmónica	12
1.3.	Coefficiente de Extinción	13
1.3.1.	Teoría de Mie	14
1.3.2.	Aproximación Cuasiestática	17
2.	Nanoestructura Tridimensional	21
2.1.	Ensamble con ADN	21
2.2.	Estructuras Cristalinas	23
3.	Teoría de Medio Efectivo	27
3.1.	Clausius-Mossotti	27
3.2.	Modelo de Maxwell-Garnett	31
3.3.	Modelo de Bruggeman	34
3.4.	Comparación de Modelos	41

II Resultados y Análisis	45
4. Nanopartículas Esféricas	47
4.1. Nanopartículas Sólidas	47
4.2. Nanopartículas Huecas	58
4.3. Combinación de Nanopartículas	64
5. Nanopartículas Elipsoidales	71
6. Conclusiones	83
A. Desarrollo de Ecuaciones	85
A.1. Un Campo Eléctrico Aplicado A Una Esfera	85
Bibliografía	89

Parte I

Marco Teórico

Respuesta Óptica de Partículas Metálicas

1.1. Campo Eléctrico en la Materia

En esta sección se estudia la interacción entre un campo eléctrico y un material lineal, homogéneo, isotrópico y no magnético ($\mu \approx 0$)¹. Al aplicar un campo eléctrico \mathbf{E} sobre un átomo, se ejerce una fuerza \mathbf{F}_1 sobre los electrones y el núcleo. Esta fuerza provoca que la nube de electrones y el núcleo se desplacen en direcciones opuestas. También existe una fuerza eléctrica \mathbf{F}_2 generada por la atracción entre estas cargas opuestas. Si el campo eléctrico es lo suficientemente intenso de tal manera que $|\mathbf{F}_1| \gg |\mathbf{F}_2|$, el átomo se puede ionizar. Sin embargo, si se considera un campo eléctrico menos intenso, se llega a un equilibrio donde $|\mathbf{F}_1| = |\mathbf{F}_2|$. De esta manera se genera un dipolo eléctrico, descrito por

$$\mathbf{p} = \alpha \epsilon_m \mathbf{E}, \quad (1.1)$$

donde α es la polarizabilidad atómica y ϵ_m es la función dieléctrica del medio. Asimismo, el momento dipolar también depende del desplazamiento de las cargas de tal forma que

$$\mathbf{p} = q\mathbf{r}, \quad (1.2)$$

¹Se considera que el material no es magnético ($\mu \approx 0$) porque la mayoría de los materiales son no magnéticos y los que lo son, lo son a frecuencias muy bajas.

donde q es la carga y \mathbf{r} es el vector que va de una carga a la otra. Un campo electromagnético¹ oscilante con una frecuencia angular ω ejerce una fuerza sobre las cargas positivas y negativas del átomo. Al quedar separadas, la atracción entre las cargas genera una fuerza restauradora con una frecuencia resonante ω_0 , denominada frecuencia plasmónica.

La polarización \mathbf{P} es un campo vectorial que se define como el momento dipolar por unidad de volumen,

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum \mathbf{p}_\ell = \sum_\ell N_\ell \mathbf{p}_\ell, \quad (1.3)$$

donde N_ℓ es el número de partículas por unidad de volumen en la molécula ℓ .

1.1.1. Función Dieléctrica

En general se cumple que

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (1.4)$$

donde \mathbf{D} es el vector de desplazamiento. Esto es válido cuando se desprecia los términos cuadrupolar y de mayor orden pertenecientes al campo de polarización. Además,

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}, \quad (1.5)$$

por lo que, al igualar las dos ecuaciones anteriores, se obtiene que

$$\epsilon \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}. \quad (1.6)$$

Además, $\epsilon = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ ($\epsilon_0 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_0} = 1$). Se define ϵ como una permitividad relativa, o función dieléctrica, sin dimensiones y es la que se va a utilizar en este trabajo. Por lo tanto, se llega a que

$$\epsilon = 1 + \frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0 \mathbf{E}}. \quad (1.7)$$

¹Se generaliza el campo eléctrico a uno electromagnético debido a que se pretende estudiar la interacción entre la luz y una nanoestructura, sin embargo, el resultado es el mismo pues se considera un material no magnético.

Por otro lado, se tiene que para un material lineal

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E}, \quad (1.8)$$

donde χ_e es la susceptibilidad eléctrica. Esto implica que

$$\epsilon = 1 + \chi_e. \quad (1.9)$$

Por otro lado, se define [1] a la función dieléctrica como

$$\epsilon = 1 + i \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0}. \quad (1.10)$$

Esta última ecuación muestra de una manera más directa la dependencia entre la función dieléctrica y la frecuencia. Cabe notar que ϵ también es una función compleja.

Modelo de Drude

El modelo de Drude modela la conducción metálica en sólidos y se va a utilizar para encontrar la función dieléctrica de un material en bulto. Este modelo toma en cuenta las siguientes consideraciones [1].

- El metal tiene una densidad de portadores de carga n , donde $n = N/V$ (N es el número de portadores de carga; V volumen [m^3]).
- Los portadores de carga son libres. Esto significa que no hay una fuerza restauradora interna o que el potencial es constante.
- Los portadores de carga no interactúan.
- Existe un amortiguamiento debido a colisiones. Este parámetro de amortiguamiento es proporcional a la velocidad de los portadores.

1. RESPUESTA ÓPTICA DE PARTÍCULAS METÁLICAS

- Existe una respuesta lineal por lo que las coordenadas, velocidades y aceleraciones poseen la misma dependencia temporal que el campo \mathbf{E} .

Primero se aplica un campo eléctrico externo \mathbf{E} y se considera un parámetro de atenuación o amortiguamiento γ . Para facilitar los siguientes pasos, se define $\Gamma = m\gamma$, donde m es la masa de un portador de carga. En este caso, se considera que los portadores de carga son electrones, con carga $-e$. Al aplicar el campo, la fuerza que se genera se expresa como

$$\sum \mathbf{F} = m\ddot{\mathbf{r}} = -e\mathbf{E} - \Gamma\dot{\mathbf{r}}. \quad (1.11)$$

Por conveniencia, se toma que la dirección de \mathbf{r} es sobre el eje x de tal forma que \mathbf{E} solamente queda en función de x . Como el campo eléctrico varía con una cierta frecuencia ω , se puede expresar de la forma

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(qx - \omega t)}. \quad (1.12)$$

Por otro lado, tomando que $\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v} = \mathbf{v}_0 e^{i(qx - \omega t)}$ se llega a que $\dot{\mathbf{v}} = -i\omega\mathbf{v}$. Por lo que la ecuación 1.12 se expresa como

$$-im\omega\mathbf{v} = -e\mathbf{E} - \Gamma\mathbf{v}. \quad (1.13)$$

De esta expresión se sigue que

$$\begin{aligned} \mathbf{v} &= \frac{-e}{\Gamma - im\omega} \mathbf{E} \\ &= \frac{-e}{m(\gamma - i\omega)} \mathbf{E}. \end{aligned} \quad (1.14)$$

Por otra parte, la corriente eléctrica está dada de dos distintas maneras, $\mathbf{j} = -nev$ y $\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}$. Al igualar estas dos expresiones se obtiene que

$$\mathbf{v} = -\frac{\sigma}{ne} \mathbf{E}. \quad (1.15)$$

Asimismo, igualando esta ecuación con la ecuación 1.14 y despejando σ se llega a que

$$\sigma = \frac{ne^2/m}{\gamma - i\omega}. \quad (1.16)$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación 1.10 se llega a una expresión para la función dieléctrica, dada como

$$\varepsilon_D = 1 - \frac{ne^2/m\epsilon_0}{\omega^2 + i\omega\gamma}. \quad (1.17)$$

La frecuencia de plasma ω_p se define como la frecuencia en la que un material pasa de tener una respuesta metálica a una dieléctrica. Cuando la respuesta es metálica el material se comporta como un conductor, por lo que el campo eléctrico casi no penetra en el medio. Además, representa la frecuencia natural de oscilación de los portadores de carga. Esta frecuencia se expresa como

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}}, \quad (1.18)$$

por lo que la ecuación 1.17 se reescribe de una manera más sencilla,

$$\varepsilon_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}. \quad (1.19)$$

Esta es la aportación del modelo de Drude a la función dieléctrica de un material en bulto.

Modelo de Lorentz

A continuación se estudia el Modelo de Lorentz, que está diseñado para estudiar electrones ligados al átomo, a diferencia de los electrones libres del Modelo de Drude. Para este tipo de modelo primero se considera un potencial armónico para desplazamientos pequeños. Además, como se consideran electrones ligados al átomo, se genera una fuerza análoga a la de un resorte, dada como

$$\mathbf{F}_a = -k\mathbf{r} = -m\omega_0^2\mathbf{r}. \quad (1.20)$$

Por otro lado, igual que en el Modelo de Drude, se considera una fuerza debido a una

1. RESPUESTA ÓPTICA DE PARTÍCULAS METÁLICAS

atenuación y se aplica un campo eléctrico $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$. Entonces, realizando la suma de las fuerzas, se llega a la expresión

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -m\omega_0^2 \mathbf{r} - m\varphi \dot{\mathbf{r}} - e\mathbf{E}. \quad (1.21)$$

Y como $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 e^{-i\omega t}$ entonces la ecuación anterior se reescribe como

$$m\omega_0^2 \mathbf{r} - i\omega m\varphi \mathbf{r} - m\omega^2 \mathbf{r} = -e\mathbf{E}. \quad (1.22)$$

$$\Rightarrow \mathbf{r} = \frac{-e}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\varphi)} \mathbf{E}, \quad (1.23)$$

donde ω_0 es la frecuencia resonante. Sustituyendo esto en la ecuación 1.2 se obtiene

$$\mathbf{P} = \frac{e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\varphi)} \mathbf{E}. \quad (1.24)$$

Por lo que la polarización queda expresada, de acuerdo a la ecuación 1.3, como

$$\mathbf{P} = \frac{ne^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\varphi)} \mathbf{E} \quad (1.25)$$

Y por la ecuación 1.9, al despejar la susceptibilidad eléctrica,

$$\chi_e = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\varphi)}, \quad (1.26)$$

se obtiene la función dieléctrica

$$\epsilon_L = 1 + \frac{ne^2}{\epsilon_0 m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\varphi)}. \quad (1.27)$$

Finalmente, en términos de la frecuencia de plasma, se obtiene

$$\epsilon_L(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\omega\varphi}. \quad (1.28)$$

Tomando en cuenta los modelos de Drude y Lorentz se consigue la función dieléctrica de un material en bulto. Ésta se expresa como la suma de las ecuaciones 1.19 y 1.28,

$$\varepsilon_{bulto} = \varepsilon_D + \varepsilon_L. \quad (1.29)$$

Físicamente, la parte imaginaria de la función dieléctrica está correlacionada con la absorción de energía. En cambio la parte real indica la naturaleza de la respuesta del material. Cuando $Re(\varepsilon) > 0$ se interpreta como un dieléctrico, a diferencia de cuando presenta un comportamiento metálico ($Re(\varepsilon) < 0$).

1.1.2. Corrección de Tamaño Finito

Cabe destacar que durante la obtención de la ecuación 1.29, se estudió un material presentado en bulto, por lo que no se consideraron efectos de tamaño finito. Cuando un material es lo suficientemente pequeño, comparable con el camino libre medio de los electrones, se obtiene que sus propiedades ópticas dependen de su tamaño y forma. En este trabajo se consideran nanopartículas por lo que cumplen esta condición. Sin embargo, también son lo suficientemente grandes, de tal forma que la teoría electromagnética clásica sigue siendo válida.

Cuando se estudió el modelo de Drude, se supuso que los electrones eran libres en un material en bulto, considerando un amortiguamiento debido a las colisiones entre los portadores de carga. Sin embargo, en una nanopartícula, también existe una atenuación debido a las colisiones que ocurren entre los electrones y la superficie de dicha nanopartícula. Por lo que se debe considerar este amortiguamiento en el modelo, de tal manera que $\gamma \rightarrow \gamma + \gamma'$.

El parámetro de atenuación debido a las colisiones entre los portadores de carga γ se expresa como

$$\gamma = \frac{\nu_F}{l_\infty}, \quad (1.30)$$

donde ν_F es la velocidad de Fermi del material y l_∞ es el camino libre medio. Por lo que $1/\gamma$ es el tiempo que recorre un electrón antes de sufrir una colisión. Por otro lado, para considerar la

1. RESPUESTA ÓPTICA DE PARTÍCULAS METÁLICAS

atenuación del movimiento de los electrones debido al tamaño de las nanopartículas se considera el parámetro de atenuación γ' expresada como

$$\gamma' = \frac{\nu_F}{d}, \quad (1.31)$$

donde d es un parámetro del tamaño de la nanopartícula que depende de su geometría [2]. Para un esferoide en general, $d = \frac{4V}{S}$, donde V es el volumen y S es el área superficial. Particularmente [3],

$$d = \begin{cases} \frac{4(r_{ext}^3 - r_{int}^3)}{3(r_{ext}^2 + r_{int}^2)}, & \text{esfera} \\ \frac{4V}{2\langle S \rangle}, & \text{elipsoide} \end{cases} \quad (1.32)$$

donde r_{int} y r_{ext} son el radio interno y externo de la esfera, respectivamente. Para una esfera sólida $r_{int} = 0$ pero en el caso de un cascarón, $r_{int} \neq 0$. Además, $\langle S \rangle = (S_{int} + S_{ext})/2$ es el promedio de las áreas superficiales interna y externa. De esto se sigue que de acuerdo al modelo de Drude, la función dieléctrica se reescribe como

$$\varepsilon_{D2}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega(\gamma + \gamma')}. \quad (1.33)$$

Por lo que al introducir esta ecuación en la ecuación 1.29, se reemplaza el término de Drude deducido en la sección anterior. De esta manera, la función dieléctrica con la corrección de tamaño finito está dada como

$$\varepsilon = \varepsilon_{bulto} - \varepsilon_D + \varepsilon_{D2}, \quad (1.34)$$

$$= \varepsilon_L + \varepsilon_{D2}. \quad (1.35)$$

Explícitamente se expresa como

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{bulk}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega(\gamma + \gamma')}. \quad (1.36)$$

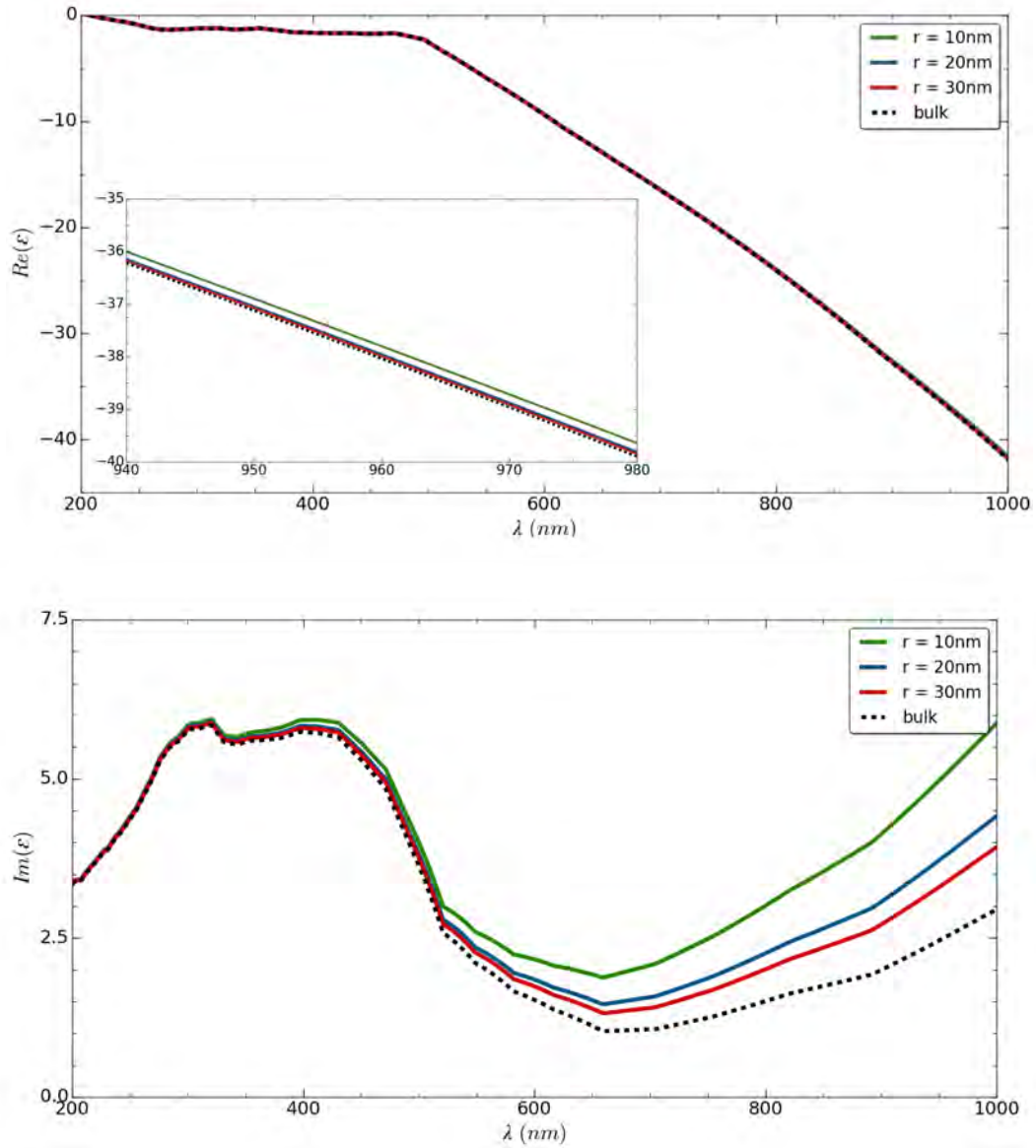


Figura 1.1: Función dieléctrica de una esfera de Au con distintos radios al aplicarle la corrección de tamaño finito.

En la Figura 1.1.2 se presenta la corrección de la función dieléctrica para nanoesferas de oro con distintos radios. Se observa que esta corrección afecta principalmente la parte imaginaria de la función dieléctrica para longitudes de onda grandes. En cambio la parte real cambia

relativamente poco pero se mantiene menor que cero pues el oro es un material metálico, aún cuando es muy pequeño.

1.2. Plasmónica

Los plasmones superficiales son excitaciones colectivas de electrones debido a un campo electromagnético. En nanoestructuras, una de sus propiedades más interesantes se debe a su resonancia [4]. Estudiar estos plasmones superficiales implica estudiar las ecuaciones de Maxwell, tomando en cuenta las condiciones de frontera. Sin embargo, esto se vuelve muy complicado en muchos casos. En 1908, Mie presentó una solución para una esfera.

Como se mencionó en la sección anterior, al incidir luz en una nanopartícula, se tiene un campo electromagnético con una cierta frecuencia ω . Pero el material también posee una frecuencia plasmónica ω_0 ; la frecuencia plasmónica es la frecuencia a la que oscilarían los electrones si se retirara el campo electromagnético del material una vez que los electrones se hayan desplazado del núcleo. Si la frecuencia de la fuerza externa proveniente de la luz es la misma a la frecuencia plasmónica, la amplitud de la oscilación de los electrones es máxima. En general, la amplitud varía dependiendo de la diferencia de las frecuencias. Sin embargo, no es posible determinar la amplitud directamente debido a que no se puede observar el movimiento de los electrones.

Durante la oscilación electrónica hay un incremento de energía cinética y electrostática asociadas al dipolo y su campo eléctrico. Este incremento de energía es otorgado por la luz incidente. Entonces, por conservación de energía, hay una disminución en la intensidad de la luz al excitar a los plasmones superficiales en la nanopartícula. Entre mayor es la amplitud de la excitación, mayor es la extinción de luz. Por medio de esto se puede detectar la excitación de los plasmones de superficie.

En este trabajo se va a trabajar con partículas de oro (Au) y plata (Ag). La ventaja de usar estos materiales es que tienen una alta densidad de electrones de conducción o electrones libres. Esto implica resonancias plasmónicas de buena calidad en el rango de frecuencias ópticas; es decir, "picos" más pronunciados. Entre más electrones estén involucrados en las oscilaciones

plasmónicas, mayor es la fuerza restauradora y por lo tanto, mayor es la frecuencia de resonancia. Además, comparado a otros materiales, los electrones en oro y plata sufren menos pérdidas de energía cinética. En otras palabras, la atenuación (γ) es relativamente baja, por lo que las resonancias plasmónicas en estos materiales son más fuertes. La ventaja de utilizar la plata es que es el material que presenta las pérdidas más bajas de todos los materiales conocidos. Por otro lado, el oro es más estable química y físicamente.

1.3. Coeficiente de Extinción

La extinción de luz es la combinación de dispersión (o esparcimiento) y absorción de ésta. Para partículas muy pequeñas, con un radio $a \leq 10$ nm el proceso de absorción domina y la contribución del proceso de dispersión es despreciable. A medida que su tamaño aumenta, la dispersión de la luz toma un papel más importante [5].

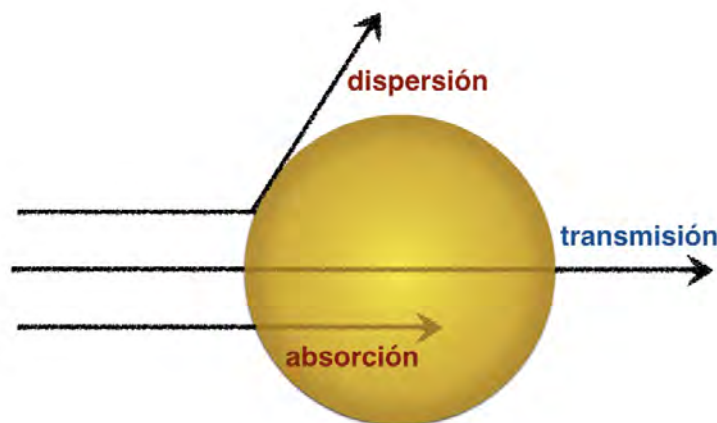


Figura 1.2: Proceso de extinción y transmisión

El coeficiente de absorción, Q_{abs} , de una partícula corresponde a su capacidad de absorber fotones al iluminarla con luz. Por otro lado, el coeficiente de dispersión, Q_{sca} , es la capacidad de la partícula para cambiar la dirección de propagación de los fotones. Por definición, Q_{ext} es

1. RESPUESTA ÓPTICA DE PARTÍCULAS METÁLICAS

la capacidad que tiene la partícula para remover fotones del haz de luz incidente. Por lo que

$$Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{sca}. \quad (1.37)$$

Por un lado, el coeficiente de absorción Q_{abs} de una esfera de radio a se obtiene de la siguiente manera. Se toma una esfera perfectamente opaca (Figura 1.3) que absorbe la misma cantidad de fotones que la esfera que se quiere estudiar (Figura 1.2). El coeficiente de extinción es el área de la sección transversal de la esfera perfectamente opaca (σ_{ext}) entre el área de la sección transversal de la esfera estudiada. De tal manera que

$$Q_{abs} = \frac{\sigma_{ext}}{\pi a^2}. \quad (1.38)$$

En el caso de partículas con una geometría distinta a la de una esfera, el denominador se reemplaza por el área de la sección transversal de dicha partícula, σ_{part} , en la dirección deseada. Para hallar es coeficiente de dispersión, Q_{sca} , el procedimiento es análogo.

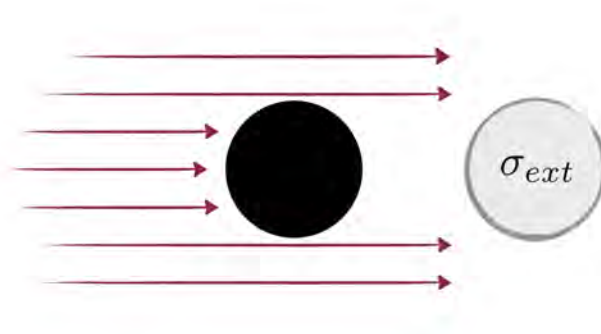


Figura 1.3: Área de la sección transversal de una esfera perfectamente opaca.

1.3.1. Teoría de Mie

La teoría de Mie permite calcular los coeficientes de extinción, dispersión y absorción de forma exacta para una esfera. Se obtienen a partir de las secciones transversales, que a su vez

se expresan como

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \text{Re}\{a_L + b_L\}, \quad (1.39)$$

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2), \quad (1.40)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{sca}, \quad (1.41)$$

donde $\sigma_{ext} = 2\pi r^2 Q_{ext}$. Los coeficientes a_L y b_L están dados como

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi'_L(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)\xi'_L(x) - \psi'_L(mx)\xi_L(x)}, \quad (1.42)$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi'_L(x) - m\psi'_L(mx)\psi_L(x)}{\psi_L(mx)\xi'_L(x) - m\psi'_L(mx)\xi_L(x)}, \quad (1.43)$$

donde $m = n/n_m$, siendo n y n_m los índices de refracción complejos de la partícula y del medio, respectivamente. Además, \mathbf{k} es el vector de onda y x es un parámetro de tamaño, dado como

$$x = |\mathbf{k}|r = \frac{2\pi\epsilon_m^{1/2}}{\lambda}. \quad (1.44)$$

Adicionalmente, $\psi_L(z)$ y $\xi_L(z)$ son funciones cilíndricas de Riccati-Bessel, y $\psi'_L(z)$ y $\xi'_L(z)$ son sus derivadas.

Las funciones de Bessel $J_\alpha(z)$ (primera clase) y $Y_\alpha(z)$ (segunda clase) son las soluciones canónicas de la ecuación diferencial

$$z^2 \frac{d^2 y}{dz^2} + z \frac{dy}{dz} + (z^2 - \alpha^2)y = 0, \quad (1.45)$$

donde α es el orden de la función de Bessel y un número complejo. Las funciones de Bessel esféricas son dos soluciones linealmente independientes de la ecuación

$$z^2 \frac{d^2 y}{dz^2} + 2z \frac{dy}{dz} + [z^2 - L(L+1)]y = 0, \quad (1.46)$$

y se expresan como

$$j_L(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J_{L+\frac{1}{2}}(z), \quad (1.47)$$

$$y_L(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} Y_{L+\frac{1}{2}}(z) = (-1)^{L+1} \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J_{-L-\frac{1}{2}}(z). \quad (1.48)$$

Por otro lado, las funciones de Hankel esféricas se expresan como

$$h_L^{(1)}(z) = j_L(z) + iy_L(z), \quad (1.49)$$

$$h_L^{(2)}(z) = j_L(z) - iy_L(z). \quad (1.50)$$

Por último, las funciones de Riccati-Bessel satisfacen la ecuación diferencial

$$z^2 \frac{d^2 y}{dz^2} + [z^2 - L(L+1)]y = 0, \quad (1.51)$$

y se expresan como

$$\psi_L(z) = z j_L = \sqrt{\frac{\pi z}{2}} J_{L+\frac{1}{2}}(z), \quad (1.52)$$

$$\chi_L(z) = -z y_L(z) = -\sqrt{\frac{\pi z}{2}} Y_{L+\frac{1}{2}}(z), \quad (1.53)$$

$$\xi_L(z) = z h_L^{(1)}(z) = \psi_L(z) - i\chi_L(z), \quad (1.54)$$

$$\zeta_L(z) = z h_L^{(2)}(z) = \psi_L(z) + i\chi_L(z). \quad (1.55)$$

Para continuar con la teoría de Mie, las funciones de interés son $\psi_L(z)$ y $\xi_L(z)$. Para calcular $\psi'_L(z)$ y $\xi'_L(z)$ se utilizan las siguientes relaciones de recurrencia.

Sea $f_\alpha(z)$ cualquiera de J_α o $Y_\alpha(z)$. Esta función satisface las siguientes dos expresiones:

$$\frac{2\alpha}{z} f_\alpha(z) = f_{\alpha-1}(z) + f_{\alpha+1}(z), \quad (1.56)$$

$$2 \frac{df_\alpha}{dz} = f_{\alpha-1}(z) - f_{\alpha+1}(z). \quad (1.57)$$

Por otro lado, sea $f_L(z)$ cualquiera de $j_L(z)$, $y_L(z)$, $h_L^{(1)}(z)$ o $h_L^{(2)}(z)$. Entonces $f_L(z)$ satisface los siguiente:

$$\left(\frac{2L+1}{z}\right)f_L(z) = f_{L-1}(z) + f_{L+1}(z), \quad (1.58)$$

$$f'_L(z) = -f_{L+1} + \frac{L}{z}f_L(z). \quad (1.59)$$

Por lo que las derivadas de las funciones de Riccati-Bessel son

$$\psi'_L(z) = \frac{d}{dz}\left(zj_L(z)\right) = (1+L)j_L(z) - zj_{L+1}(z), \quad (1.60)$$

$$\xi'_L(z) = \frac{d}{dz}\left(zh_L^{(1)}(z)\right) = (1+L)h_L^{(1)}(z) - zh_{L+1}^{(1)}(z). \quad (1.61)$$

Entonces se llega a que las funciones $\psi_L(z)$ y $\xi_L(z)$ y sus derivadas se pueden expresar a partir de las funciones de Bessel de primera y segunda clase, $J_\alpha(z)$ y $Y_\alpha(z)$.

1.3.2. Aproximación Cuasiestática

Una onda electromagnética con una frecuencia ω posee además una longitud de onda, pues

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}, \quad (1.62)$$

donde c es la velocidad de la luz. Cuando el tamaño de una partícula es pequeño comparado a la longitud de onda, localmente, la partícula "siente" un campo electromagnético espacialmente constante. En la Figura 1.4(a) se observa la distribución de las cargas en esferas muy pequeñas. En este caso, se generan dipolos por lo que se pueden despreciar multipolos de mayor orden. En la teoría de Mie, esto se traduce a considerar solamente el primer término ($L = 1$) de la ecuación 1.39. Es importante mencionar que la dependencia temporal del campo no cambia por lo que sigue existiendo una frecuencia ω .

Para partículas con un tamaño comparable a la longitud de onda, tal como se muestra en la Figura 1.4(b), considerar solamente dipolos no es suficiente, pues aparecen cuadrupolos.

1. RESPUESTA ÓPTICA DE PARTÍCULAS METÁLICAS

Continuando con esta tendencia, a medida que la partícula crece se deben considerar multipolos de mayor orden. La teoría de Mie entrega un resultado exacto pues considera un número infinito de términos.

Sin embargo, la ventaja de utilizar la aproximación cuasisestática es la de simplificar el cálculo del coeficiente de extinción al despreciar los términos multipolares que contribuyen muy poco a la solución. A continuación se presentan la ecuación para obtener Q_{ext} considerando los términos dipolar y cuadrupolar.

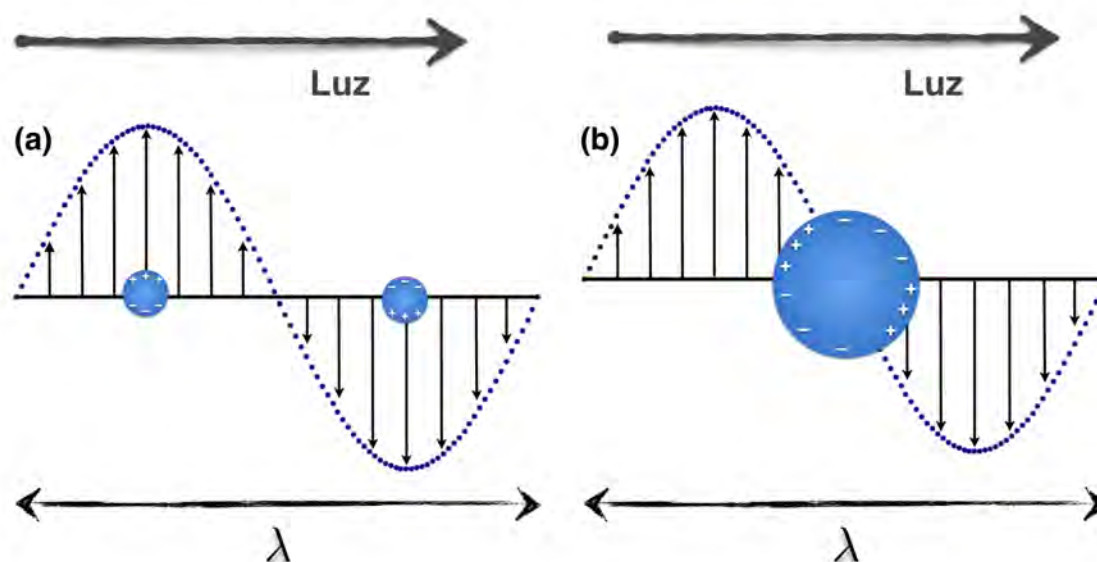


Figura 1.4: Distribución de cargas debido a un campo electromagnético aplicado cuando el tamaño de la partícula es: (a) muy pequeño comparado con la longitud de onda; (b) comparable con la longitud de onda

Primero se estudia el caso para partículas muy pequeñas ($a < 40$ nm) [4, 5, 6] donde se puede suponer que la acumulación de las cargas dentro de la partícula describe solamente dipolos. Al resolver las ecuaciones de Maxwell para una esfera (A.2) y un elipsoide, considerando las condiciones de frontera, se obtiene la polarización de cada partícula. En general se expresa como

$$\alpha = 4\pi a^3 g_d \quad (1.63)$$

donde a es el radio de la partícula. Para el caso de la esfera, la contribución dipolar es

$$g_d = \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}, \quad (1.64)$$

donde ε es la función dieléctrica compleja de la partícula y ε_m corresponde a la parte real de la función dieléctrica del medio envolvente¹. Para el caso de un elipsoide, la contribución dipolar se expresa como

$$g_d^{(i)} = \frac{1}{3} \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L^{(i)}(\varepsilon - \varepsilon_m)}. \quad (1.65)$$

Esta ecuación incluye un factor de polarización $L^{(i)}$, que depende de la dirección i , debido a la geometría del elipsoide. A partir de esto se deduce que el coeficiente de extinción de la partícula no es isotrópico, como se estudiará más adelante.

Una vez que se obtiene g_d es posible calcular el coeficiente de extinción del sistema bajo la aproximación cuasiestática, considerando solamente la contribución dipolar, con la expresión

$$Q_{ext} = 4x \operatorname{Im}(g_d^{(i)}), \quad (1.66)$$

$$= \frac{24\pi a}{\lambda} \frac{\varepsilon_i \varepsilon_m^{3/2}}{(\varepsilon_r + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_i^2}. \quad (1.67)$$

donde ε_r y ε_i son la parte real e imaginaria de la función dieléctrica de la partícula. Adicionalmente, $x = \frac{2\pi a \varepsilon_m^{1/2}}{\lambda}$.

Cuando el tamaño de la partícula es comparable con la longitud de onda ($a > 40$ nm), también se toman en cuenta los cuadrupolos. Entre más grande es la partícula, mayor es la contribución de otros términos multipolares [4]. Al considerar la aparición de cuadrupolos el coeficiente de extinción se expresa como

$$Q_{ext} = 4x \operatorname{Im} \left[g_d + \frac{x^2}{12} g_q + \frac{x^2}{30} (\varepsilon - 1) \right], \quad (1.68)$$

donde g_q es la contribución cuadrupolar. Para el caso de una esfera, esta contribución se

¹También se puede tomar como la constante dieléctrica.

1. RESPUESTA ÓPTICA DE PARTÍCULAS METÁLICAS

expresa como

$$g_q = \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 3/2\varepsilon_m}. \quad (1.69)$$

Esto se obtiene a partir de la polarizabilidad cuadripolar que aparece al considerar un término adicional en la solución de Laplace.

Nanoestructura Tridimensional

Una nanoestructura tridimensional es un arreglo de inclusiones envueltas en un medio. A pesar de que cada partícula metálica y el medio envolvente tiene propiedades ópticas distintas, sus tamaños son muy pequeños comparados con la longitud de onda incidente. Por lo tanto, el material en conjunto se puede interpretar como homogéneo ya que presenta un comportamiento uniforme. Además, en el caso de una estructura compuesta por nanoesferas y nanocascarones, el material es isotrópico. Entonces la respuesta óptica no depende de la dirección de la polarización del campo electromagnético aplicado. Sin embargo, este no es el caso para un material compuesto por inclusiones elipsoidales alineadas.

2.1. Ensamble con ADN

Generalmente, al trabajar con nanomaterials tridimensionales, se estudian coloides. Aunque también existen varias técnicas para estructurar las partículas de una manera específica. Una forma es por medio de moléculas de ADN (ácido desoxirribonucleico) [7, 8, 9]. La ventaja de esto es que se tiene un mejor control del tamaño de la red y la simetría. Además, posee propiedades únicas de reconocimiento molecular. Esto implica un mayor control de la respuesta óptica del material.

El ADN es un polímero de nucleótidos. A su vez cada nucleótido está compuesto por un azúcar, un grupo fosfato y una base nitrogenada. La base nitrogenada puede ser una de cuatro:

2. NANOESTRUCTURA TRIDIMENSIONAL

adenina (A), citosina (C), guanina (G) o timina (T). La secuencia de ADN se nombra a partir de estas bases. Al final, el ADN se presenta como una doble hebra (o cadena) de nucleótidos, unidas por un enlace de hidrógeno. Las uniones ocurren entre las bases C y G y por otro lado, A y T. Otras combinaciones (C-A, C-T, G-A, G-T) no son favorables. Incluso estos pares de bases reducen la interacción entre cadenas aunque se presenten pocas veces en una secuencia. Por lo que una manera de controlar la interacción entre cadenas es por medio de sus secuencias. La longitud de las cadenas también es un factor de la interacción entre cadenas. Las uniones entre cadenas de mayor longitud poseen una mayor energía de enlace.

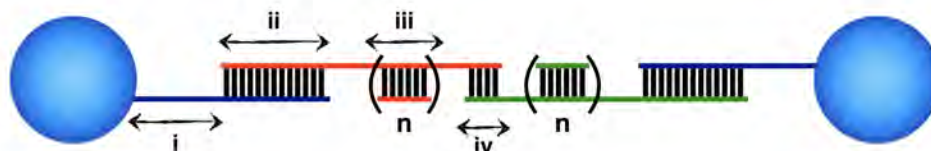


Figura 2.1: Esquema de nanopartículas ligadas por medio de ADN. La separación entre las partículas está dada por la secuencia. Cada par de base nitrogenada aporta aproximadamente 0.255 nm a la separación [9, 10].

Para poder ensamblar nanopartículas se funcionalizan los extremos de las cadenas de ADN para después ligarlas a la superficie de las nanopartículas. En la figura 2.1 se puede observar como se utiliza el ADN para conectar dos partículas. Uno de los extremos de la cadena en la región *i* se liga a la superficie de la partícula. En la región *ii* la cadena ligada a la partícula (azul) tiene una secuencia que complementa a un ligador de ADN. La región *iii* muestra la parte del ligador de ADN donde se controla la distancia entre partículas al variar el valor de *n*. Esto se realiza al programar la longitud de la secuencia. Por cada par de bases nitrogenadas que se agrega a la secuencia de ADN, la longitud aumenta por ~ 0.255 nm [11]. En la región *iv* es donde ocurre la unión de los extremos de las cadenas (rojo/verde) y por tanto, de las partículas.

Para poder construir una estructura, cada partícula tiene un cantidad grande de cadenas ligadas a su superficie. Dependiendo de la secuencia de las cadenas y las condiciones del ambiente, es posible conseguir distintos tipos de estructura. Una vez que se eligen estas condiciones, las partículas en el medio envolvente se autoensamblan para conseguir el material deseado.

En este trabajo la función principal del ADN es ser un medio para estructurar el material. Sin embargo, el volumen que ocupa comparado a los demás compuestos (inclusiones y medio envolvente) es muy pequeño, por lo que influye poco en la composición del material. Por lo tanto, se va a despreciar su contribución a las propiedades ópticas del material.

2.2. Estructuras Cristalinas

Una limitación de la construcción de arreglos de nanopartículas es que el resultado muchas veces depende del tipo de partículas. Entonces para conseguir una simetría cristalográfica o un parámetro de red específico se tienen que usar nanopartículas específicas. Sin embargo, por medio del ADN y siguiendo un conjunto de reglas, es posible diseñar estructuras con distintos parámetros [9]. En este trabajo se estudian sistemas con una de tres tipos de estructuras cristalinas: cúbica simple (SC), cúbica centrada en las caras (FCC), y cúbica centrada en el centro (BCC).

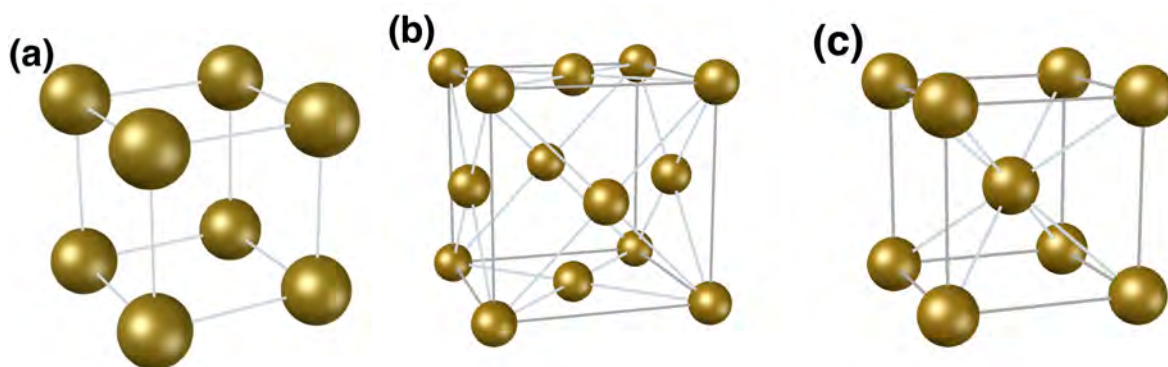


Figura 2.2: (a) cúbica simple; (b) cúbica centrada en las caras; (c) cúbica centrada en el cuerpo

Estas estructuras cúbicas (Figura 2.2) son tres de las más estudiadas por su simplicidad y por su frecuente aparición en los materiales. Una celda unitaria este tipo de estructura implica una fracción de llenado igual a

$$f = N_p \frac{V_p}{V_{cu}}, \quad (2.1)$$

donde N_p es el número de partículas en una celda unitaria, V_p es el volumen de cada partícula,

2. NANOESTRUCTURA TRIDIMENSIONAL

y V_{cu} es el volumen de una celda unitaria. Por tratarse de una estructura cúbica $V_{cu} = \ell^2$, donde ℓ es el parámetro de red. En cambio el número N_p varía según la estructura, dado como

$$N_p = \begin{cases} 1, & \text{SC} \\ 2, & \text{BCC} \\ 4, & \text{FCC.} \end{cases} \quad (2.2)$$

Por otro lado, el volumen de la partícula también varía según su geometría. En este trabajo se utilizan tres tipos de inclusiones: esfera, cascarón (nanoshell), elipsoide. El volumen V_p en la ecuación 2.1 es el mismo para una esfera y un cascarón con el mismo radio externo. En general, considerando un esferoide, su volumen está dado como

$$V = \frac{4}{3}\pi abc, \quad (2.3)$$

donde a , b , y c son sus semi ejes, tal como se muestra en la figura 2.3. En el caso de una esfera o un cascarón se cumple que $a = b = c$ y para un elipsoide $b = c$.

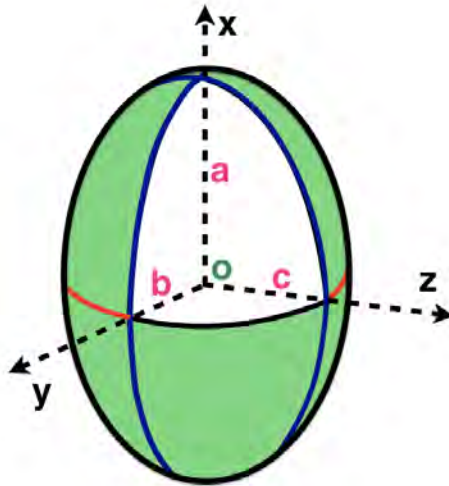


Figura 2.3: Se presenta un elipsoide con el eje mayor sobre el eje x.

Durante el estudio de una estructura compuesta de elipsoides alineados, la respuesta óptica va a depender de un factor de polarización. Este factor se expresa como

$$L^{(i)} = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s + \nu_i^2) \sqrt{(s + a^2)(s + b^2)(s + c^2)}}, \quad (2.4)$$

donde $\nu_i = \{a, b, c\}$ dependiendo en la dirección del factor de polarización; por ejemplo, $\nu_i = a$ en la dirección x . Además, se cumple que

$$L^{(x)} < L^{(y)} < L^{(z)} \text{ si } a > b > c. \quad (2.5)$$

Por otro lado, al sumar las integrales en las tres direcciones se llega a que

$$L^{(x)} + L^{(y)} + L^{(z)} = 1. \quad (2.6)$$

Adicionalmente, como cada factor por sí solo debe ser positivo, ninguno puede ser mayor a la unidad. Para una esfera, donde $a = b = c$ por simetría, se tiene que $L^{(i)} = \frac{1}{3}$. Al considerar el caso de inclusiones en forma de elipsoides de rotación alargado ($a > b = c$), se llega a

$$L^{(x)} = \frac{1 - e^2}{2e^3} \left(\ln \frac{1 + e}{1 - e} - 2e \right), \quad L^{(y)} = L^{(z)} = \frac{1}{2}(1 - L^{(x)}), \quad (2.7)$$

donde e es la excentricidad del elipsoide, dado como $e = \sqrt{1 - b^2/a^2}$.

Para calcular la extinción de una estructura, se debe elegir un volumen con una cierta geometría que la envuelva. En este trabajo el medio envolvente y las inclusiones tienen la misma geometría. En el caso de esferas y cascarones, la geometría es la misma. Partiendo de la ecuación 2.1, la fracción de llenado se define como el cociente entre el volumen total que ocupan las inclusiones y el volumen total de la estructura. Por lo que

$$f = \frac{M_p V_p}{V_T}, \quad (2.8)$$

donde M_p es el número de partículas en toda la estructura. Y respetando la geometría de

2. NANOESTRUCTURA TRIDIMENSIONAL

ambos se obtiene

$$f = M_p \frac{ABC}{abc} = M_p \frac{AB^2}{ab^2}, \quad (2.9)$$

donde A , B y C son los parámetros de los semi ejes de la estructura. Asimismo, a , b y c corresponden a las partículas. En el caso de esferas y cascarones, la ecuación se reduce tomando que $AB^2 = R^3$ y $ab^2 = r^3$, donde R y r son los radios de la estructura y las partículas, respectivamente. A partir de esta ecuación se puede calcular la fracción de llenado, el número de partículas en la estructura, el tamaño de la estructura o el tamaño de las inclusiones, si se tienen las otras tres cantidades.

Teoría de Medio Efectivo

Las aproximaciones de medio efectivo tienen como objetivo modelar las propiedades macroscópicas de materiales compuestos. En general, consisten en promediar los valores de los constituyentes de los que está hecho el material. Sin embargo, un cálculo exacto no es posible ya que a una escala muy pequeña el material no es homogéneo, por lo que se realizan aproximaciones. En este caso se trabaja a la nanoescala.

3.1. Clausius-Mossotti

Antes de poder estudiar la teoría de medio efectivo, se hace un breve repaso de la ecuación de Clausius-Mossotti, que servirá como base para la siguiente sección. Primero se considera una red cúbica compuesta de moléculas con polarizabilidad α . Además, se sigue considerando que el material no es magnético, por lo que sus propiedades ópticas sólo se ve afectado por los campos eléctricos. Al aplicar un campo \mathbf{E}_0 , surge un alineamiento de los dipolos de cada molécula. Sin embargo, en este caso el campo eléctrico que interacciona con cada molécula es un campo local \mathbf{E}_{loc} .

Para estudiar este campo, se define una cavidad macroscópicamente pequeña pero microscópicamente grande que envuelve a una de las moléculas, de tal forma su radio es mayor que el parámetro de red. El campo local se define como la suma de otros campos, tal que

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_d + \mathbf{E}_s + \mathbf{E}_{near}, \quad (3.1)$$

3. TEORÍA DE MEDIO EFECTIVO

donde \mathbf{E}_d es el campo de depolarización debido a las cargas ligadas en la superficie externa del medio dieléctrico. Sin embargo, se va a ignorar este campo en este caso ya que se quiere estudiar el material en bulto. Por lo que la geometría del medio no juega un papel importante en el cálculo del campo local.

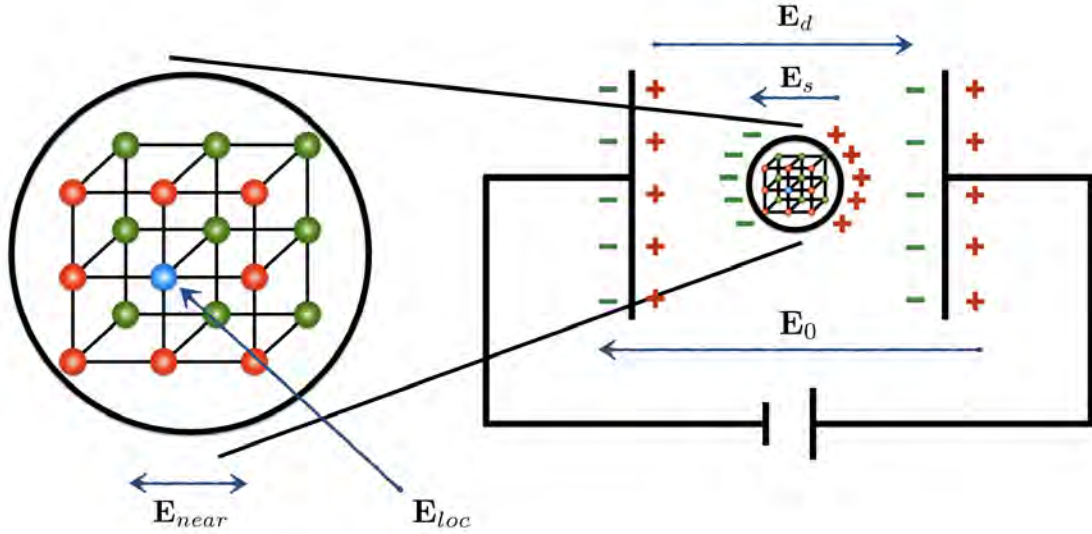


Figura 3.1: Campo eléctrico local

Por otro lado, \mathbf{E}_s es el campo debido a las cargas ligadas en la superficie de la cavidad. Su cálculo se obtiene al tomar en cuenta que la polarización \mathbf{P} es uniforme en la parte exterior de la cavidad. Esto se debe a que, por las suposiciones de escala que se tomaron en un principio, \mathbf{E}_0 también lo es. Se recuerda que

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\sigma(\mathbf{r}')}{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{t}} da', \quad (3.2)$$

donde \mathbf{r} es el vector que va de da' a \mathbf{r} ; σ es la densidad de carga superficial y da' es el diferencial de área de la cavidad. En este caso, por ser una cavidad esférica, $|\mathbf{r}| = R$, siendo R es radio de la cavidad. Tomando a θ como el ángulo polar y la polarización en la dirección z ($\mathbf{P} = P\hat{\mathbf{z}}$), se obtiene que $\sigma = \mathbf{P} \cdot \hat{\mathbf{n}} = -P \cos \theta$. El signo se debe a que $\hat{\mathbf{n}} = -\hat{\mathbf{r}}$, en este caso, donde $\hat{\mathbf{n}}$ es normal a la superficie interna de la cavidad.

Entonces, a partir de la ecuación 3.2, se obtiene que

$$\mathbf{E}_s = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \mathbf{P} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \cos^2(\theta) = \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P} \quad (3.3)$$

Por otro lado, \mathbf{E}_{near} es el campo debido a los dipolos dentro de la cavidad, dado como

$$\mathbf{E}_{near} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\ell} \frac{3(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}_{\ell})\mathbf{r}_{\ell} - |\mathbf{r}_{\ell}|^2 \mathbf{p}}{|\mathbf{r}_{\ell}|^5}, \quad (3.4)$$

donde \mathbf{r}_i es el vector de posición de la molécula i de la red. Al calcular este campo para una red cúbica, algunos términos desaparecen y el resto se cancelan por simetría. Por lo que, en este caso, $\mathbf{E}_{near} = 0$. Entonces el campo local queda expresado como

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E}_0 + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P}. \quad (3.5)$$

Entonces el momento dipolar de la molécula es

$$\mathbf{p} = \epsilon_0 \alpha \mathbf{E}_{loc}, \quad (3.6)$$

donde α es la polarizabilidad. Y como se vio en las ecuaciones 1.3 y 3.5 y recordando que el campo local es idéntico en todos lados,

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \epsilon_0 \left(\sum_{\ell} N_{\ell} \alpha_{\ell} \right) \mathbf{E}_{loc} \\ &= \epsilon_0 \left(\sum_{\ell} N_{\ell} \alpha_{\ell} \right) \left(\mathbf{E}_0 + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P} \right). \end{aligned} \quad (3.7)$$

Recordando que para materiales lineales $\epsilon \mathbf{E}_0 = \epsilon_0 \mathbf{E}_0 + \mathbf{P}$,

$$\mathbf{E}_0 = \frac{\mathbf{P}}{\epsilon - \epsilon_0} \quad (3.8)$$

3. TEORÍA DE MEDIO EFECTIVO

Sustituyendo en la ecuación anterior se obtiene y recordando que $\epsilon = \epsilon\epsilon_0$

$$\begin{aligned} 1 &= \epsilon_0 \sum_{\ell} N_{\ell} \alpha_{\ell} \left(\frac{1}{\epsilon - \epsilon_0} + \frac{1}{3\epsilon_0} \right), \\ \Rightarrow 3(\epsilon - \epsilon_0) &= 3\epsilon_0 \sum_{\ell} N_{\ell} \alpha_{\ell} + (\epsilon - \epsilon_0) \sum_{\ell} N_{\ell} \alpha_{\ell}, \\ \Rightarrow \epsilon - \epsilon_0 &= \frac{3\epsilon_0 \sum_{\ell} N_{\ell} \alpha_{\ell}}{3 - \sum_{\ell} N_{\ell} \alpha_{\ell}}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Y sumando $3\epsilon_0$ a cada lado se llega a

$$\epsilon + 2\epsilon_0 = \frac{9\epsilon_0}{3 - \sum_{\ell} N_{\ell} \alpha_{\ell}}. \quad (3.10)$$

Por lo que al dividir la ecuación 3.9 entre la ecuación 3.10 se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} &= \frac{1}{3} \sum_{\ell} N_{\ell} \alpha_{\ell}, \\ \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} &= \frac{1}{3} \sum_{\ell} N_{\ell} \alpha_{\ell}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

recordando que $\epsilon_0 = 1$ (adimensional). Esta última ecuación es la relación de Clausius-Mossotti. Cabe mencionar que la molécula se encuentra en el vacío, por lo que en el caso de que se encuentre en un medio envolvente distinto, esta ecuación cambia ($\epsilon_0 \rightarrow \epsilon_m$).

A continuación se describen dos teorías de medio efectivo, Maxwell-Garnett y Bruggeman. A pesar de su simplicidad, estos modelos se comparan bien con los resultados experimentales reportados en la literatura. En ambas teorías se calcula la función dieléctrica ϵ_{eff} de un material compuesto de inclusiones con una función dieléctrica ϵ en un medio envolvente con función dieléctrica ϵ_m . Se asume que la escala de estas inclusiones es muy pequeña comparada con la longitud de la onda electromagnética en el medio. Por lo que el material puede ser considerado homogéneo a una escala macroscópica. Es decir, la fracción de llenado f de las inclusiones es consistente a una escala comparable a la longitud de onda.

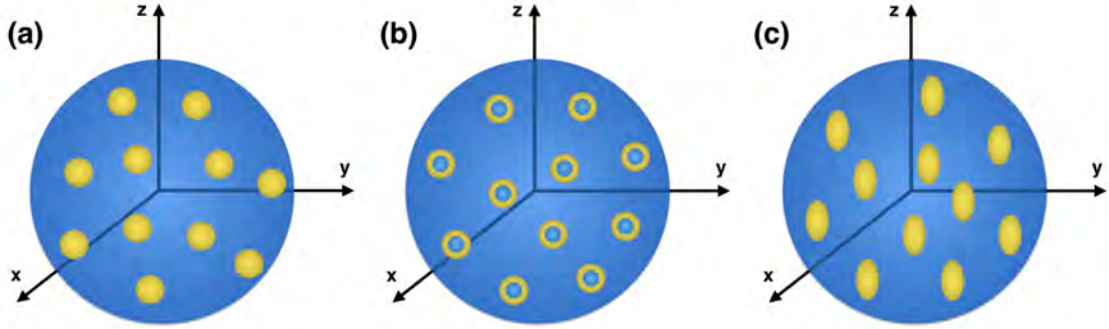


Figura 3.2: Esquemas de inclusiones metálicas en un medio envolvente esférico. (a) nanoesferas; (b) nanocascarones; (c) nanoelipsoides

En este trabajo se estudian tres tipos de inclusiones, tal como se muestra en la Figura 3.2. Primero se consideran inclusiones esféricas y por otro lado se estudian esferas huecas o cascarones. También se estudia un sistema que contiene una combinación de esferas y cascarones. Por último, se estudia una estructura con inclusiones elipsoidales. Se hace la suposición que todas las partículas forman un arreglo cúbico simple aunque, regresando al capítulo anterior, se puede ver que al utilizar otro tipo de estructura sólo se modifica la fracción de llenado en cada celda unitaria.

3.2. Modelo de Maxwell-Garnett

El modelo de Maxwell-Garnett es una de las aproximaciones más utilizadas por su simplicidad y derivación intuitiva. Asume que el medio está lo suficientemente diluido para que la dispersión de cada material componente sea independiente. De esta manera se pueden despreciar las interacciones entre partículas.

Para deducir la ecuación, se toma en cuenta que la polarizabilidad de una inclusión esférica de radio a está dada como (revisar la ecuación A.2)

$$\alpha = 4\pi a^3 \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right) \quad (3.12)$$

3. TEORÍA DE MEDIO EFECTIVO

Se considera una nanoestructura que contiene solamente inclusiones esféricas. El volumen de cada inclusión es $V = \frac{4\pi a^3}{3}$. Se define la fracción de llenado de las inclusiones como $f = \frac{V_{Ti}}{V_T}$, donde $V_{Ti} = nV$ es el volumen total de las inclusiones y V_T es el volumen total del sistema. Pero $N = \frac{n}{V_T}$ es el número de partículas por unidad de volumen. Entonces al tener un sólo tipo de inclusión, la ecuación 3.11 se expresa como

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} = \frac{1}{3} \left(\frac{n4\pi a^3}{V_T} \right) \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right). \quad (3.13)$$

Y como $f = \frac{nV}{V_T}$ entonces esta ecuación se reduce a la ecuación de Maxwell-Garnett para inclusiones esféricas, dada como

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} = f \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right). \quad (3.14)$$

Cabe mencionar que esto es válido para nanoestructuras tridimensionales, que es el interés de este trabajo. Esta ecuación, sin embargo, cambia para una y dos dimensiones. Regresando a la ecuación 3.14 y realizando el despeje de la función dieléctrica efectiva del sistema ε_{eff} se llega a

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m \left(\frac{1 + 2f\Omega}{1 - f\Omega} \right), \quad (3.15)$$

donde,

$$\Omega = \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}. \quad (3.16)$$

A pesar de su simplicidad, la aproximación de Maxwell-Garnett está limitada por el valor de f . Como se supone que el medio es bastante diluido, f debe ser muy pequeño, por lo que el modelo empieza a mostrar discrepancias para $f \sim 0.2$. Además, el modelo no predice transiciones del medio por lo que no se puede calcular un valor de percolación.

Por otro lado, es importante notar que este modelo no es invariante al intercambiar los roles de las inclusiones y la matriz en las que se encuentran. Es decir, si se toman $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_m$, $\varepsilon_m \rightarrow \varepsilon$ y

$f \rightarrow (1 - f)$, la función dieléctrica efectiva ε_{eff} , por lo general, cambia. Por lo que al realizar su cálculo para un sistema en particular la elección de los roles de ε y ε_m debe ser basada en las características físicas de tal sistema. Esta asimetría en los resultados es más impactante cuando ($|\varepsilon|/|\varepsilon_m| \gg 1$), es decir, la diferencia entre las funciones dieléctricas de los dos materiales es grande [12].

Pasando al caso de inclusiones esféricas con un núcleo compuesto de otro material (casca-rones), se utiliza la ecuación 3.14. Sin embargo, la función dieléctrica ε cambia de acuerdo a la corrección de tamaño finito (ec. 1.36). Por lo que es posible manipular la función dieléctrica efectiva al variar el radio interno de los nanocascarones.

Por otro lado, al utilizar partículas elipsoidales como inclusiones se debe reemplazar la polarización de cada inclusión ya que es distinta a la de una esfera. En este caso $\alpha \rightarrow \alpha^{(i)}$, donde

$$\alpha^{(i)} = V \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L^{(i)}(\varepsilon - \varepsilon_m)} \right). \quad (3.17)$$

Se toma a V como el volumen de un elipsoide, expresado como $V = \frac{4\pi}{3}abc$, donde a , b y c son las longitudes de los semiejes respecto de los ejes x , y y z , respectivamente. Además, $L^{(i)}$ es el factor de polarización en la dirección i . Finalmente se llega a una expresión para elipsoides en el modelo de Maxwell-Garnett, que es

$$\frac{\varepsilon_{eff}^{(i)} - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + \mathbb{L}^{(i)}(\varepsilon_{eff}^{(i)} - \varepsilon_m)} = f \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L^{(i)}(\varepsilon - \varepsilon_m)} \right). \quad (3.18)$$

Despejando la función dieléctrica efectiva se llega a la expresión

$$\varepsilon_{eff}^{(i)} = \varepsilon_m + \frac{f\varepsilon_m(\varepsilon - \varepsilon_m)}{\varepsilon_m + (L^{(i)} - f\mathbb{L}^{(i)})(\varepsilon - \varepsilon_m)}, \quad (3.19)$$

donde $\mathbb{L}^{(i)}$ es la polarización del medio efectivo en la dirección i . Cuando se trata de un medio efectivo esférico con inclusiones esféricas se toma $L^{(i)} = \mathbb{L}^{(i)} = 1/3$ y se recupera la ecuación de Maxwell-Garnett para inclusiones esféricas (ec. 3.14).

Es importante notar que el procedimiento para deducir esta ecuación, a pesar de ser análogo, no es exactamente el mismo que el procedimiento para inclusiones esféricas. Se tiene que expresar una vez más el campo local \mathbf{E}_{loc} para un elipsoide. Como se realizó anteriormente, este campo es una superposición de los campos \mathbf{E}_0 , \mathbf{E}_s y \mathbf{E}_{near} . Después de calcular estos campos se llega a una relación de Clausius-Mossoti más general, dada como

$$\frac{\varepsilon - 1}{1 + L^{(i)}(\varepsilon - 1)} = n\alpha^{(i)}, \quad (3.20)$$

donde una vez más se considera al vacío como medio envolvente ($\varepsilon_0 = 1$). Finalmente a partir de esta relación se llega a la ecuación 3.19.

Regresando a la discusión acerca de las limitaciones del modelo de Maxwell-Garnett, una muy importante es su incapacidad de determinar un límite crítico de transición o de percolación. El límite de percolación es la fracción de llenado en la que el material pasa de ser un conductor a un dieléctrico o viceversa, por lo que sus propiedades eléctricas cambian drásticamente. Cuando se supera este límite, surge la creación de un canal de conducción eléctrica. En la aproximación de Maxwell-Garnett, un conductor (dieléctrico) sigue siendo un conductor (dieléctrico) para cada valor de $f = (0, 1)$ hasta que todo el material sea reemplazado por un dieléctrico (conductor). Sólo en caso de que $f = 1$, ocurre la transición. Otro problema aparece al querer generalizar la ecuación 3.14 para más de dos compuestos, por lo que sólo se puede considerar un tipo de inclusiones [12].

3.3. Modelo de Bruggeman

La teoría de medio efectivo de Bruggeman surgió de un mejoramiento del modelo de Maxwell-Garnett. Primeramente, Bruggeman supera algunas de las limitaciones que se presentan en Maxwell-Garnett al estudiar a los compuestos del sistema de forma simétrica. Además el límite de la fracción de llenado en la que este modelo deja de funcionar es mayor que la del modelo de Maxwell-Garnett. También, Bruggeman despliega las transiciones de un metal a dieléctrico.

Para su deducción se considera un sistema binario compuesto por materiales con las características que se muestran en la siguiente tabla.

Material	Función Dieléctrica	Fracción de Llenado
1	ε_1	f_1
2	ε_2	f_2

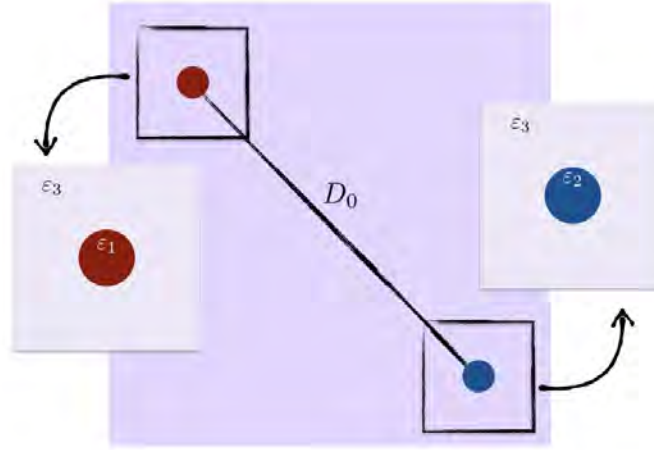


Figura 3.3: Esquema de un sistema binario

Se toma un sistema más simple como el que se muestra en la figura 3.3. Se aplica un campo eléctrico $\mathbf{E}_0 = E_0 \hat{z}$ a una partícula con función dieléctrica ε_1 y de radio a . Como se demuestra en el apéndice A.1, el campo eléctrico cercano dentro y fuera de la esfera se expresa como

$$\mathbf{E}_{ext} = \left(E_0 + 2 \frac{T_1}{r^3} \right) \cos \theta \hat{\mathbf{r}} + \left(-E_0 + \frac{T_1}{r^3} \right) \sin \theta \hat{\theta}, \quad (3.21)$$

$$\mathbf{E}_{int} = -T_2 \cos \theta \hat{\mathbf{r}} + T_2 \sin \theta \hat{\theta}, \quad (3.22)$$

donde $\hat{\mathbf{r}}$ y $\hat{\theta}$ son vectores unitarios y

$$T_1 = \left(\frac{\varepsilon_n - \varepsilon_3}{\varepsilon_n + 2\varepsilon_3} \right) a^3 E_0, \quad T_2 = - \left(\frac{3\varepsilon_3}{\varepsilon_n + 2\varepsilon_3} \right) E_0. \quad (3.23)$$

3. TEORÍA DE MEDIO EFECTIVO

T_1 y T_2 son los momentos dipolares que generan a los campos \mathbf{E}_{ext} y \mathbf{E}_{int} , respectivamente.

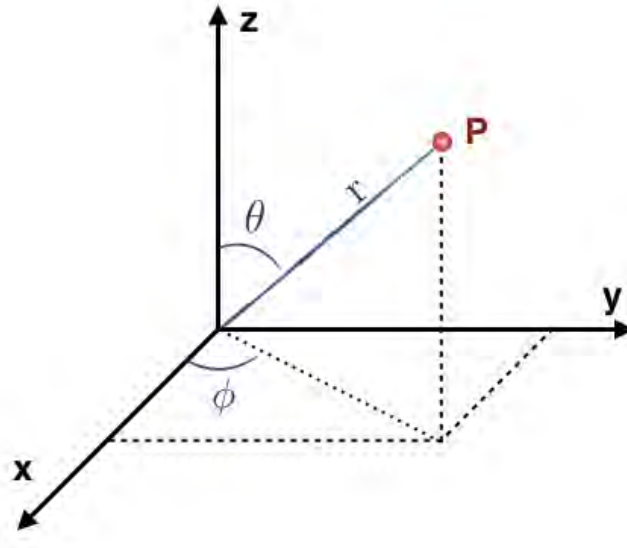


Figura 3.4: Coordenadas esféricas

La aproximación de Bruggeman está basada en la hipótesis que el promedio de las desviación del flujo es igual a cero. Para una inclusión esférica se calcula el flujo al tomar un disco de radio a en un plano perpendicular al eje z . Por otro lado, el flujo está dado como

$$\Phi = \iint_S \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S}, \quad (3.24)$$

donde \mathbf{E} es el campo eléctrico que atraviesa la superficie S . En este caso, el flujo va a estar dado como

$$\Phi_1 = \iint_S \varepsilon_n \mathbf{E}_{int} \cdot d\mathbf{S}. \quad (3.25)$$

El diferencial de área $d\mathbf{S}$ se puede expresar como

$$d\mathbf{S} = \int_0^{2\pi} r \, dr \, d\theta \, \hat{z} = 2\pi r \, dr \, \hat{z}. \quad (3.26)$$

Por otro lado, la relación entre coordenadas esféricas y cartesianas [13] está dada como

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathbf{r}} &= \sin \theta \cos \phi \hat{\mathbf{x}} + \sin \theta \sin \phi \hat{\mathbf{y}} + \cos \theta \hat{\mathbf{z}}, \\
 \hat{\boldsymbol{\theta}} &= \cos \theta \cos \phi \hat{\mathbf{x}} + \cos \theta \sin \phi \hat{\mathbf{y}} - \sin \theta \hat{\mathbf{z}}, \\
 \hat{\boldsymbol{\phi}} &= -\sin \phi \hat{\mathbf{x}} + \cos \phi \hat{\mathbf{y}}.
 \end{aligned} \tag{3.27}$$

Como se quiere calcular el producto punto entre el campo eléctrico \mathbf{E}_{int} y el diferencial de área $d\mathbf{S}$, se debe reescribir el campo en términos de los vectores unitarios en el sistema de coordenadas cartesiano. Por lo que se sigue que

$$\begin{aligned}
 \mathbf{E}_{int} &= T_2 \cos \phi (-\cos \theta \sin \theta + \sin \theta \cos \theta) \hat{\mathbf{x}} \\
 &\quad + T_2 \sin \phi (-\cos \theta \sin \theta + \sin \theta \cos \theta) \hat{\mathbf{y}} - T_2 (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta) \hat{\mathbf{z}}, \\
 &= T_2 \cos \phi (-\cos \theta \sin \theta + \sin \theta \cos \theta) \hat{\mathbf{x}} \\
 &\quad + T_2 \sin \phi (-\cos \theta \sin \theta + \sin \theta \cos \theta) \hat{\mathbf{y}} - T_2 \hat{\mathbf{z}}.
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

Utilizando estas expresiones es posible calcular el flujo,

$$\begin{aligned}
 \Phi_1 &= \iint_S \varepsilon_n \mathbf{E}_{int} \cdot d\mathbf{S}, \\
 &= -2\pi \varepsilon_n T_2 \int_0^a r \, dr, \\
 &= 2\pi \varepsilon_n \left(\frac{3\varepsilon_3}{\varepsilon_n + 2\varepsilon_3} \right) E_0 \frac{a^2}{2}.
 \end{aligned} \tag{3.29}$$

Finalmente, lo que se pretende es encontrar es la desviación del flujo por lo que se toma la

3. TEORÍA DE MEDIO EFECTIVO

diferencia entre el flujo de la inclusión Φ_1 y el flujo considerando el campo aplicado \mathbf{E}_0 , tal que

$$\begin{aligned}\Delta\Phi_n &= \Phi_1 - \iint_S \varepsilon_3 \mathbf{E}_0 \cdot d\mathbf{S}, \\ &= 2\pi\varepsilon_n \left(\frac{3\varepsilon_3}{\varepsilon_n + 2\varepsilon_3} \right) E_0 \frac{a^2}{2} - 2\pi\varepsilon_3 E_0 \frac{a^2}{2}, \\ &= 2\pi\varepsilon_3 E_0 a^2 \left(\frac{\varepsilon_n - \varepsilon_3}{\varepsilon_n + \varepsilon_3} \right).\end{aligned}\tag{3.30}$$

Esta es la desviación del flujo de una partícula n . Regresando a un sistema compuesto por dos materiales, se considera un sistema de nanopartículas (ε) en un medio envolvente (ε_m). La desviación de flujo promedio es

$$f_1\Delta\Phi_1 + f_2\Delta\Phi_2 = 0,\tag{3.31}$$

donde f_1 y f_2 son las fracciones de llenado de cada material y se cumple que $f_1 + f_2 = 1$. Además, se recuerda la hipótesis principal de Bruggeman, que la desviación del flujo promedio es nula. Se reemplaza $\varepsilon_n \rightarrow \varepsilon$, $\varepsilon_n \rightarrow \varepsilon_m$ y $\varepsilon_3 \rightarrow \varepsilon_{eff}$. Esto lleva a la expresión de Bruggeman, tomando f y f_m como las fracciones de llenado de las inclusiones y el medio externo, respectivamente

$$f \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{eff}} \right) + f_m \left(\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_{eff}} \right) = 0.\tag{3.32}$$

Despejando la función dieléctrica efectiva ε_{eff} se llega a que

$$\varepsilon_{eff} = \frac{1}{4} \left(\beta \pm \sqrt{\beta^2 + 8\varepsilon \varepsilon_m} \right),\tag{3.33}$$

donde $\beta = (3f - 1)\varepsilon + (3f_m - 1)\varepsilon_m$. Cabe mencionar que el signo \pm impone la condición de que $Im(\varepsilon_{eff}(\omega)) > 0$, donde $Im(\varepsilon_{eff})$ es la parte imaginaria de la función dieléctrica efectiva. Por lo que en algunos casos se debe tomar el signo $+$ y otros el signo $-$.

A comparación del modelo de Maxwell-Garnett, la aproximación de Bruggeman da lugar a una expresión simétrica. Es decir, si se intercambian $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_m$, $\varepsilon_m \rightarrow \varepsilon$, $f \rightarrow f_m$ y $f_m \rightarrow f$, la función dieléctrica efectiva es la misma. Esto permite que, físicamente, no haya distinción entre

el rol de las inclusiones y el medio envolvente. Además, en este modelo aparece un valor de percolación cuando la estructura está compuesta por dos materiales distintos, es decir, cuando $Re\{\varepsilon_1\} \gg Re\{\varepsilon_2\}$ (suponiendo que $Im\{\varepsilon_1\}$ y $Im\{\varepsilon_2\}$ son lo suficientemente pequeñas). Bajo esta aproximación,

$$\frac{Re\{\varepsilon_{eff}\}}{Re\{\varepsilon_1\}} = \frac{1}{2}(3f_1 - 1). \quad (3.34)$$

Cuando la parte real de la función dieléctrica de un material es mayor que cero ($Re\{\varepsilon\} > 0$), se considera un dieléctrico. En cambio, cuando es menor que cero ($Re\{\varepsilon\} < 0$), actúa ópticamente metálico [10]. Entonces, si la parte real de las funciones dieléctricas de los materiales considerados en la ecuación 3.34 tienen signos distintos, el cociente es negativo. Por otro lado, si ambos materiales son dieléctricos u ópticamente metálicos, el cociente en la ecuación 3.34 es positivo. Al estudiar más a fondo esta ecuación se llega a que

$$\frac{Re\{\varepsilon_{eff}\}}{Re\{\varepsilon_1\}} \begin{cases} > 0, & \frac{1}{3} < f_1 \leq 1, \\ < 0, & 0 \leq f_1 \leq \frac{1}{3}, \end{cases} \quad (3.35)$$

Entonces se encuentra que el valor crítico es $\frac{1}{3}$ para inclusiones esféricas. Por lo que esta teoría predice cuando el material compuesto sufre una transición. En otras palabras, la estructura se comporta como un dieléctrico cuando las inclusiones metálicas ocupan un volumen pequeño ($0 \leq f_1 \leq \frac{1}{3}$). Cuando la fracción de llenado supera el valor crítico, el material pasa a comportarse como un material metálico.

Por otro lado, se considera el caso de un sistema con $n - 1$ tipos de inclusiones en un medio envolvente. Se puede derivar una expresión para la función dieléctrica efectiva de una manera análoga a la que se realizó en la ecuación 3.30. Sin embargo, realizar el despeje de ε_{eff} se complica por cada material nuevo que se agrega al sistema. La ecuación general para inclusiones esféricas se expresa como

3. TEORÍA DE MEDIO EFECTIVO

$$\sum_{j=1}^n f_j \frac{\varepsilon_j - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_j + 2\varepsilon_{eff}} = 0. \quad (3.36)$$

En este trabajo se estudia un sistema de dos distintos tipos de inclusiones (nanoesferas y nanocascarones) en un medio externo. Para esto, se utiliza la ecuación 3.36 con $n = 3$.

Para el caso de elipsoides alineados, se debe modificar la ecuación debido a que aparecen los factores de polarización, tal como se estudió en el modelo de Maxwell-Garnett (2.4). Se toma un elipsoide con función dieléctrica ε_1 en un campo externo $\mathbf{E}_0 = E_0 \hat{\mathbf{r}}$. El medio externo tiene una función dieléctrica ε . El campo eléctrico dentro del elipsoide se expresa como [14]

$$\mathbf{E}_{int}^{(i)} = \frac{\varepsilon^{(i)}}{\varepsilon^{(i)} + L^{(i)}(\varepsilon_1^{(i)} - \varepsilon^{(i)})} \mathbf{E}_0^{(i)}, \quad (3.37)$$

y el momento dipolar es

$$\mathbf{p}^{(i)} = V\mathbf{P}^{(i)} = V\varepsilon_0(\varepsilon - \varepsilon_m)\mathbf{E}_{int}^{(i)} = \frac{4\pi}{3}abc \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L^{(i)}(\varepsilon - \varepsilon_m)} \mathbf{E}_0^{(i)}, \quad (3.38)$$

y una vez más se llega a la ecuación 3.17 para describir la polarización del elipsoide.

Regresando a la ecuación 3.37 y realizando el proceso análogo al de las esferas, la forma general de expresar la ecuación de Bruggeman para elipsoides es

$$\sum_{j=1}^n f_j \frac{(1/L_j^{(i)} - 1)(\varepsilon_j^{(i)} - \varepsilon_{eff}^{(i)})}{\varepsilon_j^{(i)} + (1/L_j^{(i)} - 1)\varepsilon_{eff}^{(i)}} = 0. \quad (3.39)$$

Suponiendo que la geometría de las inclusiones es la misma a la del medio envolvente se llega a que

$$\sum_{j=1}^n f_j \frac{\varepsilon_j^{(i)} - \varepsilon_{eff}^{(i)}}{\varepsilon_j^{(i)} + (1/L_j^{(i)} - 1)\varepsilon_{eff}^{(i)}} = 0. \quad (3.40)$$

Para el caso de inclusiones elipsoidales idénticas, la función dieléctrica efectiva explícita se

toma $n = 2$. Despejando la función dieléctrica efectiva se obtiene

$$\varepsilon_{eff} = \frac{1}{2(1/L^{(i)} - 1)} \left(\beta + \sqrt{\beta^2 + 4(1/L^{(i)} - 1)\varepsilon\varepsilon_m} \right), \quad (3.41)$$

donde $\beta = (fL^{(i)} - 1)\varepsilon + (f_m L^{(i)} - 1)\varepsilon_m$. Un problema surge al tratar con este tipo de inclusiones en el modelo de Bruggeman. Esto se manifiesta al calcular el valor crítico pues se llega a que

$$\frac{Re\{\varepsilon_{eff}^{(i)}\}}{Re\{\varepsilon_1^{(i)}\}} \begin{cases} > 0, & L_1^{(i)} < f_1 \leq 1, \\ < 0, & 0 \leq f_1 \leq L_1^{(i)}. \end{cases} \quad (3.42)$$

Entonces el valor crítico de percolación varía según el tipo de partícula, lo que es una violación a un resultado (Kirkpatrick & Shante 1971) de la teoría de percolación [15]. Se espera que la f crítica en este caso sea independiente de la geometría de la partícula [12, 16].

3.4. Comparación de Modelos

La teoría de medio efectivo está compuesta de muchas aproximaciones. Cada una se acerca a distintos tipos de sistemas hasta un cierto grado que depende en parte de la naturaleza del sistema. Por lo que una aproximación puede ser mejor que otra para un sistema en particular, pero no para otro. Al querer estudiar una nanoestructura, se debe considerar su morfología para elegir la aproximación apropiada. También se puede hacer una comparación entre modelos al compararlos con resultados experimentales.

A continuación se realiza una comparación entre el Modelo de Maxwell-Garnett y el Modelo de Bruggeman. Para esto, se comparan los calculos teóricos realizados con el programa de lenguaje Julia y datos reportados en la literatura [11]. En la Figura 3.5 se observa el coeficiente de extinción de nanoestructuras con distintas fracciones de llenado (2.1 %, 5.1 %, 10.8 %). Cabe mencionar que las curvas teóricas (líneas continuas) están normalizadas pues las curvas experimentales (líneas discontinuas) se presentan en el artículo de esta forma. Por lo que la comparación es cualitativa.

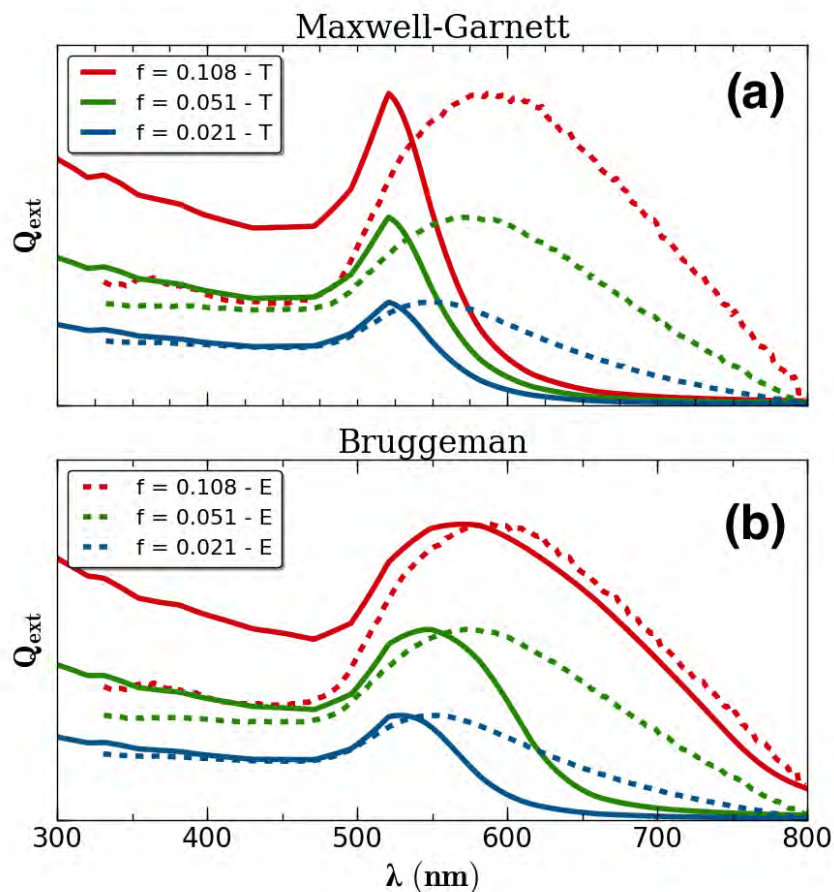


Figura 3.5: Comparación entre los modelos de Maxwell-Garnett y Bruggeman con datos experimentales.

Primeramente, para ambos modelos, se observa que los datos teóricos se asemejan mejor a los reportados en la literatura para fracciones de llenado pequeñas. Esto se debe al hecho de que entre menor es la fracción de llenado, la interacción entre las partículas metálicas es más débil, pues hay una mayor separación entre ellas. Tomando en cuenta esto y recordando que una de las condiciones para que sea válida la Teoría de Medio Efectivo es la ausencia de esta interacción, es directo ver la razón por la que las curvas correspondientes a $f = 0.021$ se asimilan mejor a los datos experimentales que las curvas que corresponden a fracciones de llenado mayores.

Realizando una comparación entre las aproximaciones, se observa que el modelo de Brugg-

mean produce curvas con un ancho de banda más grande que el modelo de Maxwell-Garnett. Además, los picos de resonancia están recorridos hacia el rojo. Por lo que las curvas provenientes del modelo de Bruggeman se asemejan mejor a los datos experimentales.

Sin embargo, para calcular la función dieléctrica de una inclusión en forma de un cascarón se utiliza el modelo de Maxwell-Garnett debido a que funciona bien con inclusiones de este tipo [3]. El modelo de Bruggeman se utiliza solamente para el calculo de la función dieléctrica de la estructura.

Parte II

Resultados y Análisis

Nanopartículas Esféricas

En este capítulo se calcula la respuesta óptica de nanoestructuras compuestas por inclusiones esféricas sólidas y en forma de cascarones, envueltas en un medio externo. Específicamente, se presentan la función dieléctrica y la eficiencia de extinción de estos compuestos, variando ciertos parámetros para analizar sus influencias en la respuesta óptica. Además, se realiza una comparación entre la eficiencia de extinción de una estructura y una partícula aislada.

4.1. Nanopartículas Sólidas

La figura 4.1 presenta el coeficiente de extinción, calculado con teoría de Mie, para una partícula aislada de oro (rojo) y otra de plata (azul), cada una con un radio igual a 10 nm. Las curvas se normalizaron pues el interés de este trabajo radica principalmente en la posición del pico de resonancia. Para la plata, la resonancia aparece para una longitud de 387 nm. En el caso de la partícula de oro, la resonancia ocurre a los 52 nm. A medida que aumenta el radio de la esfera, el pico de resonancia se recorre hacia el rojo, tal como se muestra en la tabla 4.1.

Material	r = 2 nm	r = 5 nm	r = 10 nm	r = 30 nm
Au	521 nm	521 nm	521 nm	536 nm
Ag	383 nm	384 nm	387 nm	417 nm

Tabla 4.1: Posición del pico de resonancia, utilizando teoría de Mie, para partículas esféricas aisladas de distintos radios.

4. NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS

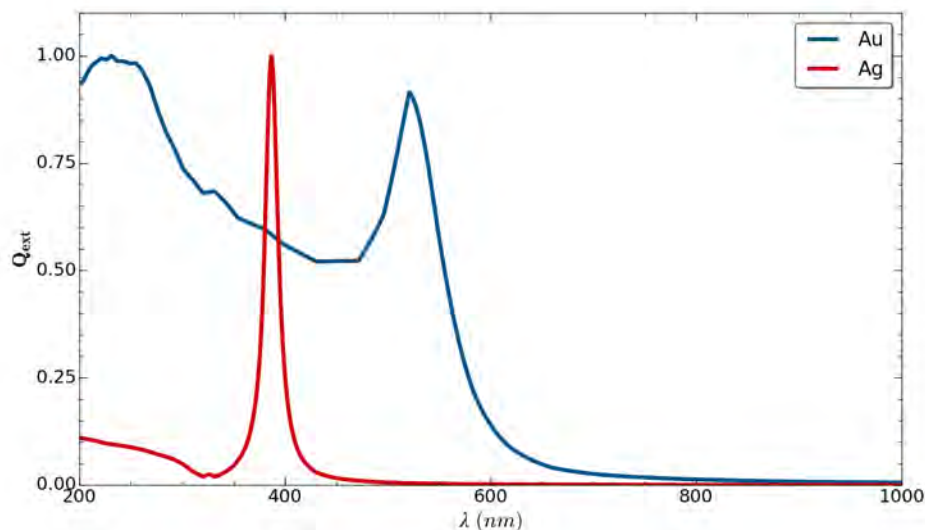


Figura 4.1: Coeficiente de extinción de una nanoesfera aislada (radio $r = 10$ nm) de oro y plata calculado con teoría de Mie.

A continuación estudia la interacción entre la luz y una estructura compuesta por nanoesferas sólidas, como se muestra en la Figura 3.2a. Las inclusiones son de oro (Au) y plata (Ag) mientras que el medio envolvente es agua (H_2O). Se calcula la función dieléctrica efectiva de todo el material al igual que el coeficiente de extinción. Para ver la influencia de la morfología del material, se toman varios parámetros: tamaño, geometría y material de las inclusiones, fracción de llenado y el medio envolvente.

En las figuras 4.2 y 4.3 se observan la parte real e imaginaria de la función dieléctrica efectiva del material al variar el tamaño de las nanoesferas para un rango de longitud de onda de 200 nm a 1000 nm. Para esto, se tomaron radios de 2 nm, 5 nm y 10 nm y se fijó una fracción de llenado de 0.1 (10%). Cabe mencionar que para cada caso, todas las inclusiones tienen el mismo radio.

La parte real de la función dieléctrica efectiva ($Re\{\varepsilon_{eff}\}$) muestra un punto de inflexión para cada material. Se define λ_c como la longitud de onda donde ocurre este punto de inflexión. Para longitudes de onda menores que λ_c , $Re\{\varepsilon_{eff}\}$ es mayor cuando el radio de las inclusiones es menor. Lo opuesto ocurre para longitudes de onda mayor que λ_c . Además, en este rango de

longitud de onda, este valor es mayor que cero ($Re\{\varepsilon_{eff}\} > 0$). Esto quiere decir que el material se comporta como un dieléctrico a pesar de tener inclusiones metálicas. Como indica la ecuación 3.35, el valor crítico de percolación es $f = 1/3$, por lo que se espera que, efectivamente, el material en este caso posee esta propiedad. Además, para longitudes de onda grandes, $Re\{\varepsilon_{eff}\}$ comienza a converger para los distintos radios.

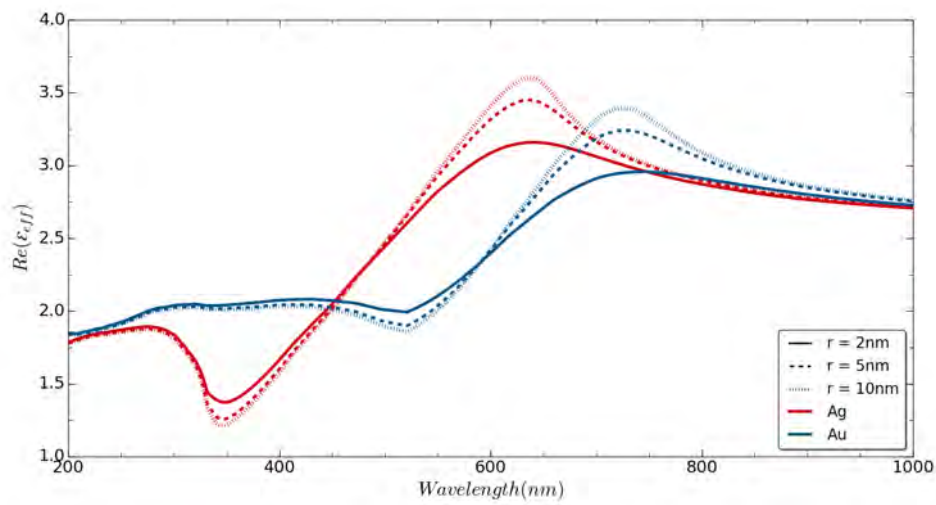


Figura 4.2: Parte real de la función dieléctrica efectiva al variar el tamaño de las inclusiones esféricas ($r = \{2 \text{ nm}, 5 \text{ nm}, 10 \text{ nm}\}$). La fracción de llenado se fija a $f = 0.1$.

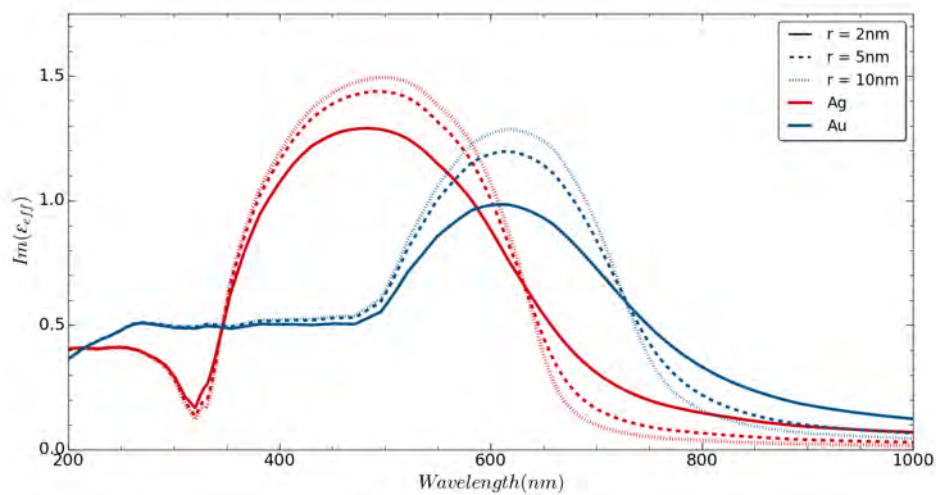


Figura 4.3: Parte imaginaria de la función dieléctrica efectiva al variar el tamaño de las inclusiones esféricas ($r = \{2 \text{ nm}, 5 \text{ nm}, 10 \text{ nm}\}$). La fracción de llenado se fija a $f = 0.1$.

4. NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS

La resonancia observada en la parte imaginaria de la función dieléctrica efectiva es distinta dependiendo del material de las inclusiones. Para Ag, la longitud de onda de resonancia (λ_{res}) es menor que para Au. Para Ag, $\lambda_{res} = \{483 \text{ nm}, 494 \text{ nm}, 498 \text{ nm}\}$ a medida que aumenta el radio de las inclusiones. En cambio, para Au $\lambda_{res} = \{611 \text{ nm}, 616 \text{ nm}, 617 \text{ nm}\}$ para los mismos radios. En general, al aumentar el radio de las inclusiones también aumenta la amplitud del pico de la curva y hay un corrimiento hacia el rojo de la resonancia.

Para calcular la eficiencia de extinción del material, se aplicó la teoría de Mie a una esfera efectiva. En la figura 4.4 se muestra un esquema de la naturaleza de esta esfera: (a) se toma un medio envolvente (H_2O) esférico con inclusiones esféricas (Au o Ag); (b) mediante una teoría de medio efectivo (Bruggeman) se obtiene un medio homogéneo e isotrópico; (c) se toma una esfera pequeña dentro de este material que de igual manera se considera homogéneo e isotrópico y es la que se va a utilizar para calcular el coeficiente de extinción.

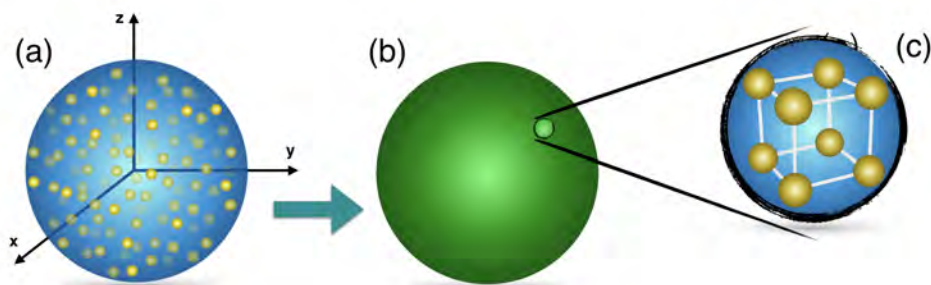


Figura 4.4: Homogeneización del material. (a) Inclusiones esféricas en un medio externo; (b) material homogéneo después de aplicar teoría de medio efectivo; (c) esfera efectiva que encapsula una celda unitaria de la estructura.

De acuerdo a la teoría de Mie, la extinción depende del tamaño de la esfera. Sin embargo, en este trabajo el tamaño de la estructura es arbitraria por lo que se puede elegir cualquier valor. En este trabajo se elige una esfera tal que ocupa el mismo volumen que una celda unitaria de la

estructura, de tal forma que su diámetro está dado como

$$D = \left(\frac{N_p}{f} \right)^{1/3} d, \quad (4.1)$$

donde D es el diámetro de la esfera efectiva (Figura 4.4c), d es el diámetro de una inclusión, N_p es el número de partículas en la esfera efectiva y f es la fracción de llenado. Se supone que la estructura del material efectivo es cúbica simple, por lo que se toma $N_p = 1$. En caso de tomar otro tipo de estructura, N_p cambia.

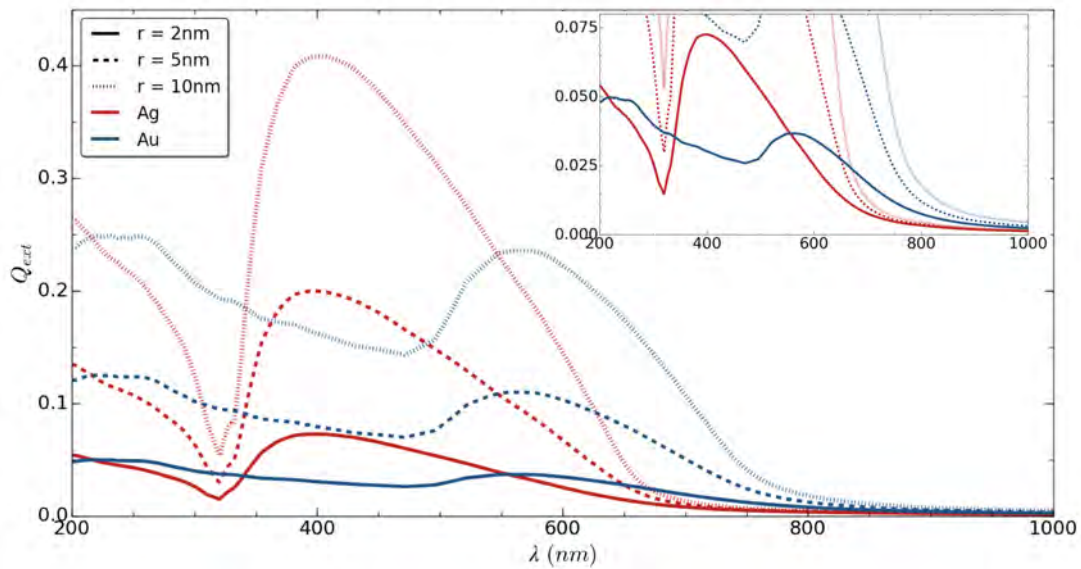


Figura 4.5: Coeficiente de extinción de una estructura al variar el tamaño de las inclusiones esféricas ($r = \{ 2 \text{ nm}, 5 \text{ nm}, 10 \text{ nm} \}$). La fracción de llenado se fija a $f = 0.1$.

En la figura 4.5 se muestra el factor de extinción de esta esfera efectiva. Se observa que a medida que aumenta el radio de las inclusiones también aumenta la magnitud de Q_{ext} . La posición de los picos de resonancia se muestra en las últimas dos filas de la tabla 4.1. Además, se calcula el radio de la esfera efectiva, dado como R , y se muestra en la segunda fila de la tabla.

En general, hay un corrimiento hacia el rojo al aumentar el radio de las inclusiones. Esto también se debe al aumento del radio de la esfera efectiva. Además, para longitudes de onda grandes ($\lambda > 800$ nm) la extinción es casi nula. Comparando la longitud de onda de resonancia

4. NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS

de cada estructura con la de una partícula aislada (Figura 4.1), se obtiene un corrimiento hacia el rojo de la resonancia y un aumento en el ancho del pico.

	$r = 2 \text{ nm}$	$r = 5 \text{ nm}$	$r = 10 \text{ nm}$
R	4.13 nm	10.77 nm	21.54 nm
Au	561 nm	563 nm	566 nm
Ag	398 nm	398 nm	402 nm

Tabla 4.2: Posición de los picos de resonancia de una esfera efectiva al variar el tamaño de las inclusiones ($r = \{2 \text{ nm}, 5 \text{ nm}, 10 \text{ nm}\}$). La fracción de llenado se fija a $f = 0.1$.

Ahora se estudia una estructura en la que el radio de sus inclusiones está fija y es de 10 nm. Se varía la fracción de llenado, tomando los valores $f = \{0.05, 0.1, 0.15\}$. De acuerdo a la figura 4.6, la parte real de la función dieléctrica se mantiene mayor que cero para longitudes de onda de 200 nm a 1200 nm.

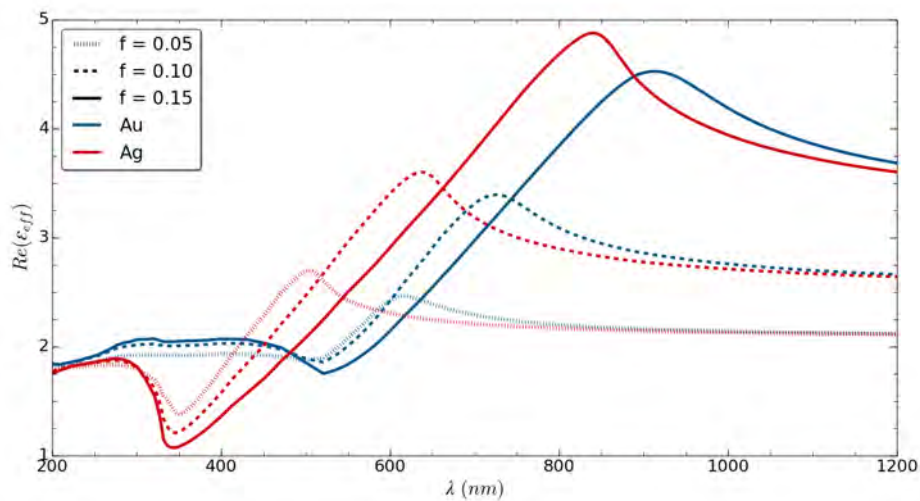


Figura 4.6: Parte real de la función dieléctrica efectiva al variar la fracción de llenado de las inclusiones ($f = \{0.05, 0.1, 0.15\}$). El radio de las inclusiones se fija a $r = 10 \text{ nm}$.

Además, para cada fracción de llenado, alcanza un mínimo local en una longitud de onda similar para el mismo material. Sin embargo, el máximo se alcanza en una λ distinta, dependiendo

de f ; a medida que aumenta la fracción de llenado también lo hace esta longitud de onda, además de la amplitud. Cabe destacar que el corrimiento del máximo es grande comparado a la estructura estudiada anteriormente.

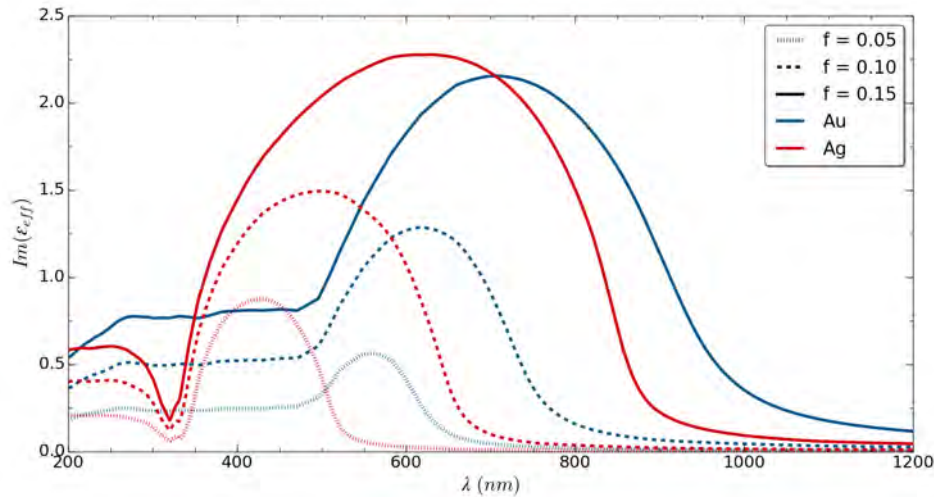


Figura 4.7: Parte imaginaria de la función dieléctrica efectiva al variar la fracción de llenado de las inclusiones ($f = \{0.05, 0.1, 0.015\}$). El radio de las inclusiones se fija a $r = 10$ nm.

Fijándose ahora en la parte imaginaria de la función dieléctrica (Figura 4.7), el ancho de banda y la amplitud aumenta cuando la fracción de llenado lo hace también. Los máximos para Au ocurren en $\lambda_{max} = \{558 \text{ nm}, 617 \text{ nm}, 705 \text{ nm}\}$ al aumentar la fracción de llenado. En el caso de Ag, $\lambda_{max} = \{429 \text{ nm}, 498 \text{ nm}, 627 \text{ nm}\}$ para las mismas fracciones de llenado. Por lo que ocurre un corrimiento hacia el rojo del máximo.

	$f = 0.05$	$f = 0.01$	$f = 0.15$
R	27.14 nm	21.54 nm	18.82 nm
Au	548 nm	566 nm	582 nm
Ag	394 nm	403 nm	411 nm

Tabla 4.3: Posición de los picos de resonancia de una esfera efectiva y su radio al variar la fracción de llenado de las inclusiones ($f = \{0.05, 0.1, 0.015\}$). El radio de las inclusiones se fija a $r = 10$ nm.

4. NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS

La eficiencia de extinción para este caso se muestra en la Figura 4.8. Se observa que la resonancia presenta un corrimiento hacia el rojo al aumentar la fracción de llenado. La posición de estos picos de resonancia y su tendencia de corrimiento se muestran con más claridad en la tabla 4.3.

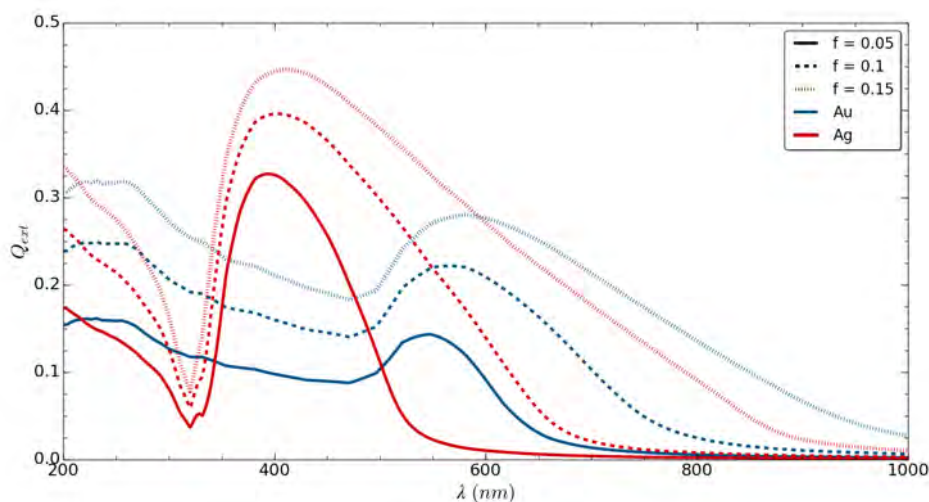


Figura 4.8: Coeficiente de extinción de una esfera efectiva al variar la fracción de llenado de las inclusiones ($f = \{0.05, 0.1, 0.15\}$). El radio de las inclusiones se fija a $r = 10$ nm.

También se observa un incremento en el ancho del pico de resonancia al aumentar la fracción de llenado. Se define λ_{res} la longitud de onda donde se alcanza un pico de resonancia. En particular, para longitudes de onda menores que λ_{res} , cerca del pico, el incremento de Q_{ext} es más rápido que su disminución para $\lambda < \lambda_{res}$.

El agua tiene una función dieléctrica dependiente de la longitud de onda. Sin embargo, su parte real e imaginaria varían muy poco, por lo que pueden ser consideradas como constantes. Entonces se aproxima su función dieléctrica a $\varepsilon_{H_2O} \approx 1.7 + i0.0$. Por otro lado, el vacío tiene una constante dieléctrica igual a $\varepsilon_0 = 1.0$. Para poder comparar estos valores, se toman $\varepsilon_{H_2O} = 1.7$ y $\varepsilon_0 = 1.0$, por lo que $\varepsilon_{H_2O} > \varepsilon_0$.

Se estudia una estructura con inclusiones de radio igual a 10 nm y una fracción de llenado de $f = 0.1$. Al aumentar la constante dieléctrica del medio envolvente (ε_m) se obtiene una función dieléctrica efectiva con una parte real e imaginaria con una amplitud más grande (Figuras 4.9 y

4.10). Además, se desplazan los máximos hacia longitudes más grandes; esto ocurre en general para $\epsilon_m > 1.0$. Algo notable también es el aumento del ancho del pico en la parte imaginaria de ϵ_{eff} .

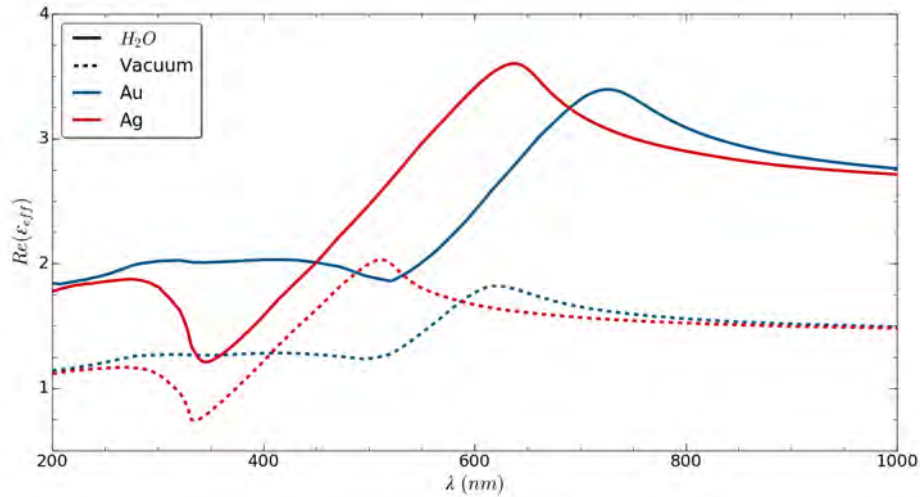


Figura 4.9: Parte real de la función dieléctrica efectiva al variar la constante dieléctrica del medio externo. El radio de las inclusiones se fija a $r = 10$ nm y se toma una fracción de llenado de $f = 0.1$.

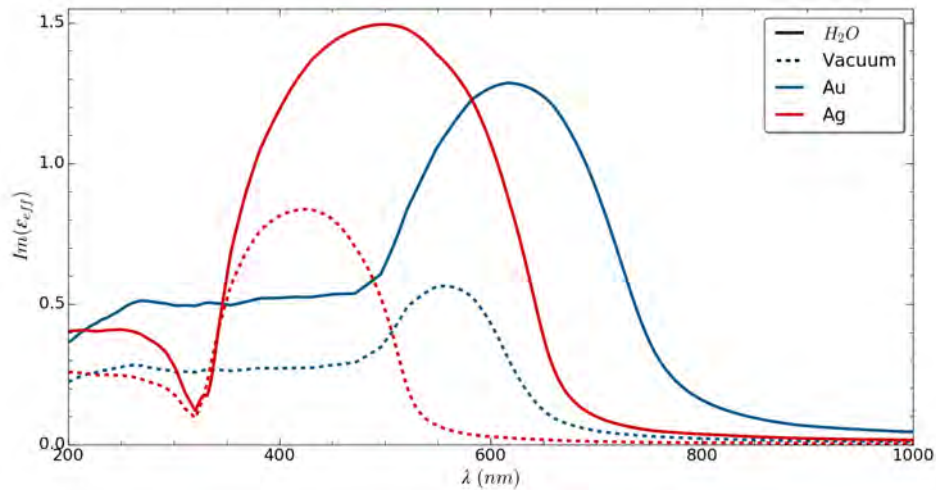


Figura 4.10: Parte imaginaria de la función dieléctrica efectiva al variar la constante dieléctrica del medio externo. El radio de las inclusiones se fija a $r = 10$ nm y se toma una fracción de llenado de $f = 0.1$.

En el caso de Q_{ext} , también ocurre un desplazamiento de la resonancia al aumentar la cons-

4. NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS

tante dieléctrica del medio envolvente, tal como se muestran en la Figura 4.11 y en la Tabla 4.4. En la gráfica también se observa un aumento en el ancho del pico de resonancia. Estas tendencias se pueden atribuir solamente al cambio del medio externo pues todos los demás parámetros están fijos, incluyendo el radio de la esfera efectiva.

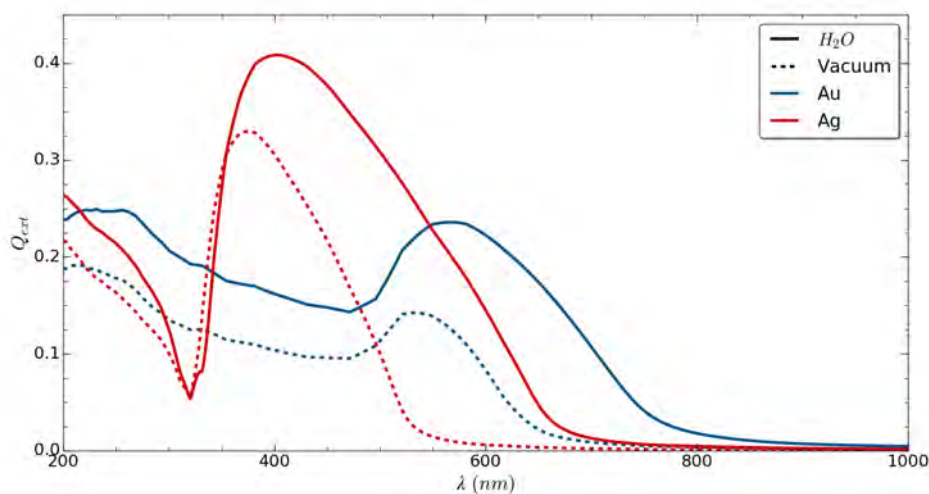


Figura 4.11: Coeficiente de extinción de una esfera efectiva al variar la constante dieléctrica del medio externo. El radio de las inclusiones se fija a $r = 10$ nm y se toma una fracción de llenado de $f = 0.1$.

Además, se observa que, al igual que en el caso anterior, Q_{ext} aumenta más rápido antes del alcanzar el pico de resonancia que lo que disminuye para longitudes de onda más grandes. En general, la esfera efectiva extingue la luz para un rango más amplio de longitudes de onda cuando las inclusiones se encuentran en agua.

	H_2O	Vacuum
R	21.54 nm	21.54 nm
Au	533 nm	566 nm
Ag	375 nm	402 nm

Tabla 4.4: Posición de los picos de resonancia de una esfera efectiva y su radio al variar el medio envolvente (agua y vacío). El radio de las inclusiones se fija a $r = 10$ nm y la fracción de llenado es igual a 0.1.

En algunos casos se tiene una preferencia por estudiar el radio de la esfera efectiva, de tal manera que se utiliza un agregado o cluster. En este trabajo no se profundiza mucho este tema, sin embargo, existen trabajos de investigación que sí lo han hecho [17, 18]. En la Figura 4.12 se muestra como cambia la respuesta óptica al variar el radio de un agregado. Cabe nota que para poder calcular Q_{ext} en este caso no basta la aproximación cuasiestática, por lo que es necesario utilizar la teoría de Mie. Asimismo, el radio de las inclusiones es igual a 10 nm y $f = 0.1$. De acuerdo a la ecuación 4.1, en este caso, N_p varía pues una esfera más grande encapsula más partículas. Por lo que la esfera efectiva, en este caso, no tiene el mismo volumen que una celda unitaria.

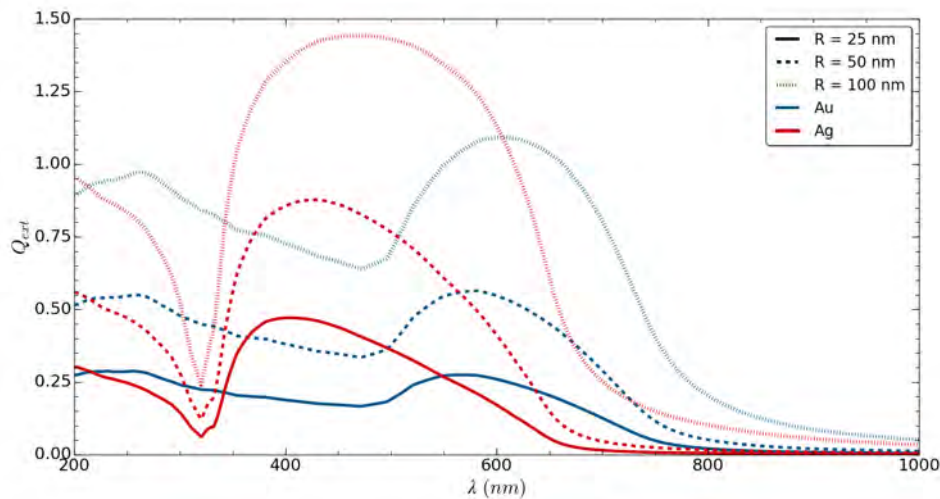


Figura 4.12: Coeficiente de extinción de una esfera efectiva al variar su radio ($R = \{25 \text{ nm}, 50 \text{ nm}, 100 \text{ nm}\}$). El radio de las inclusiones se fija a $r = 10 \text{ nm}$ y se toma una fracción de llenado de $f = 0.1$.

Principalmente se observa un desplazamiento hacia el rojo del pico de extinción, lo que también se muestran en la Tabla 4.5. Esto era de esperarse pues se observó la misma tendencia para una partícula aislada con un radio variante (Tabla 4.1). Sin embargo, a medida que se incrementa el radio de la esfera efectiva, el pico de resonancia se hace menos pronunciado. En otras palabras, la curva se hace más suave cerca del máximo.

4. NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS

	R = 25 nm	R = 50 nm	R = 100 nm
Au	568 nm	582 nm	606 nm
Ag	405 nm	430 nm	468 nm

Tabla 4.5: Posición de los picos de resonancia de una esfera efectiva y su radio al variar la fracción de llenado de las inclusiones ($f = \{0.05, 0.1, 0.015\}$). El radio de las inclusiones se fija a $r = 10$ nm.

4.2. Nanopartículas Huecas

La respuesta plasmónica de una partícula también depende de su geometría [6, 19]. Por lo que en esta sección se estudia la respuesta óptica de nanoestructuras de cascarones en agua. Cada cascarón o también conocido como core-shell, como se muestra en la Figura 4.13, está compuesto por dos materiales distintos. En este caso, el cascaron puede ser de oro o plata y su núcleo es agua.

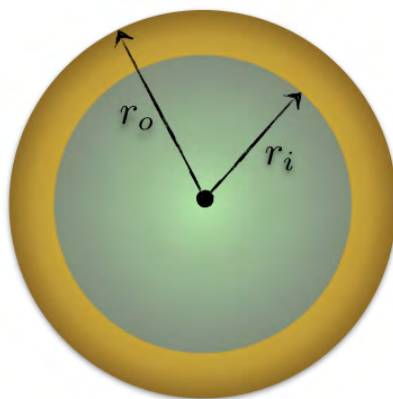


Figura 4.13: Esquema de un nanocascarón, señalando su radio interno y externo.

Existe más de un método para calcular la función dieléctrica efectiva de este tipo de estructura. En este trabajo se utiliza un método recursivo. Primero se calcula la función dieléctrica efectiva de una sola inclusión, ϵ_{ns} , utilizando el modelo de Maxwell-Garnett (ecuación 3.15) [3]. Después, se calcula la función dieléctrica de la estructura utilizando el modelo de Bruggeman (ecuación 3.33), reemplazando ϵ por ϵ_{ns} .

Con el propósito de examinar la función dieléctrica efectiva de una nanocascarón de oro con agua en su núcleo al variar su grosor, se presenta la Figura 4.14. Se observa que al hacer más delgado el cascarón, la parte real de la función dieléctrica incrementa y tiende más a la parte real de la función dieléctrica del agua. Esto tiene sentido pues la cantidad de Au disminuye. Lo mismo ocurre en la parte imaginaria de la función dieléctrica; a medida que el radio interno del nanocascarón aumenta, ϵ_i disminuye, tendiendo a cero.

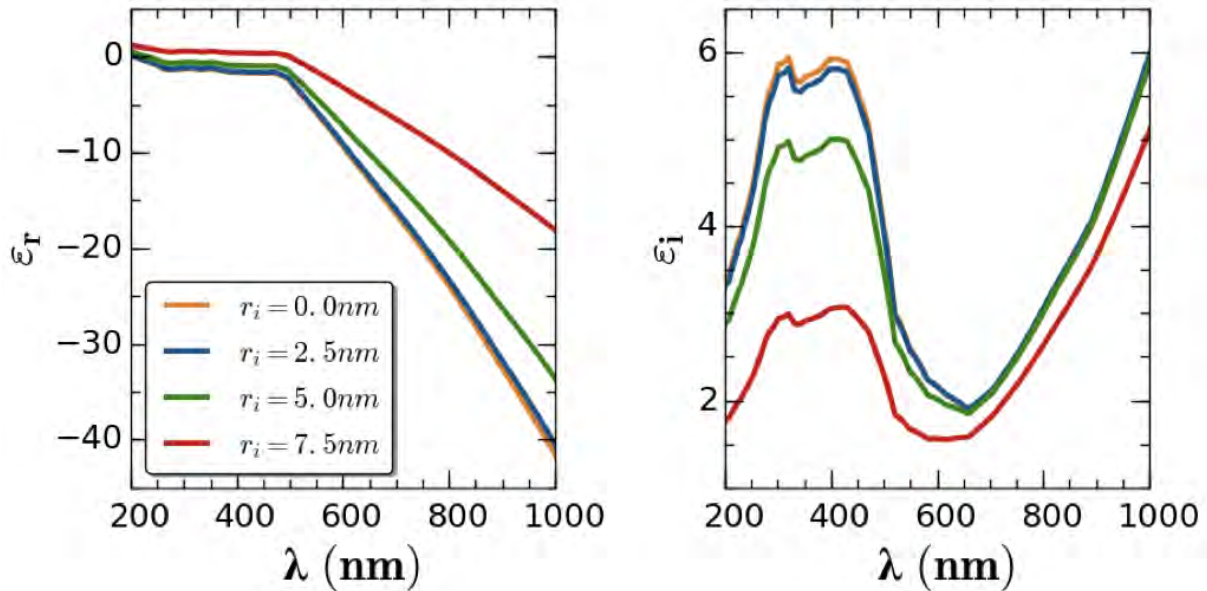


Figura 4.14: Parte real e imaginaria de la función dieléctrica efectiva de un nanocascarón de oro con agua en su núcleo. El radio externo es igual a 10 nm.

Se estudia una estructura con este tipo de inclusiones, cada una con un radio externo $r_o = 10$ nm y una fracción de llenado $f = 0.1$. Sin embargo, se varía el radio interno de los cacarones, de tal manera que $r_i = \{2.5$ nm, 5.0 nm, 7.5 nm $\}$. En las figuras 4.15 y Figura 4.16 se muestran la parte real e imaginaria de la función dieléctrica efectiva. En la parte real de la función dieléctrica se observa un desplazamiento del máximo para ambos materiales; dicho máximo ocurre para una longitudes de onda más grande a medida que los cascarones se hacen más delgados. Además, su amplitud disminuye bajo esta misma condición.

4. NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS

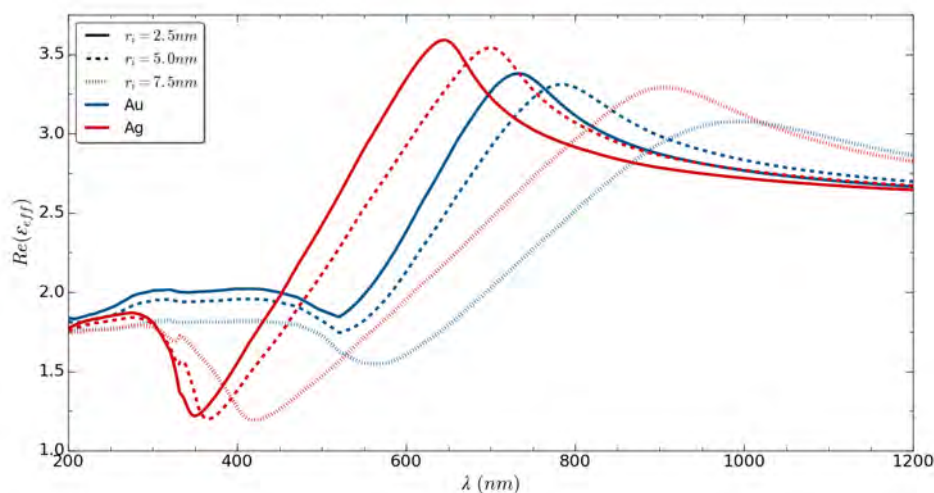


Figura 4.15: Parte real de la función dieléctrica efectiva de un material al variar el radio interno de los cascarones ($r_i = \{2.5 \text{ nm}, 5.0 \text{ nm}, 7.5 \text{ nm}\}$). El radio externo de las inclusiones se fija a $r_o = 10 \text{ nm}$ y se toma una fracción de llenado de $f = 0.1$.

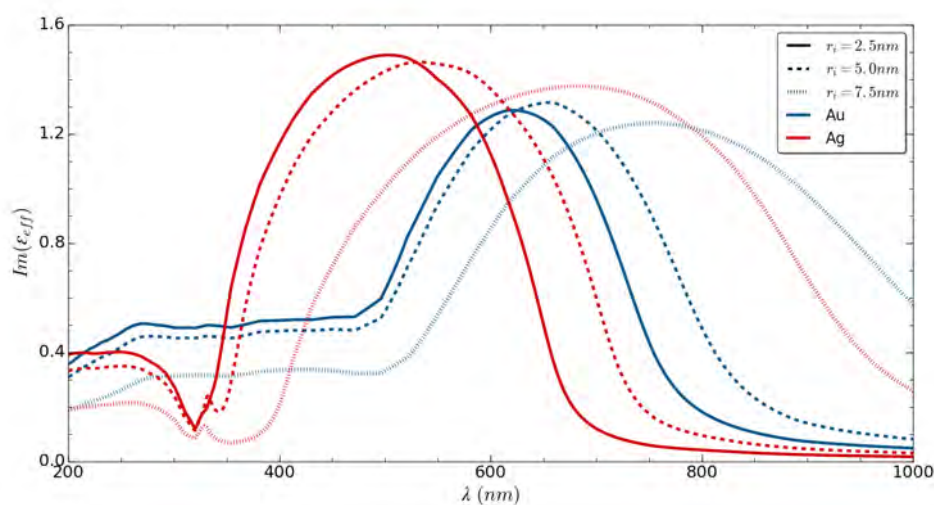


Figura 4.16: Parte imaginaria de la función dieléctrica efectiva de un material al variar el radio interno de los cascarones ($r_i = \{2.5 \text{ nm}, 5.0 \text{ nm}, 7.5 \text{ nm}\}$). El radio externo de las inclusiones se fija a $r_o = 10 \text{ nm}$ y se toma una fracción de llenado de $f = 0.1$.

Por otro lado, el pico de la parte imaginaria de la función dieléctrica se corre hacia el rojo cuando el radio interno de los cascarones aumenta; se obtiene que $\lambda_{max} = \{620 \text{ nm}, 657 \text{ nm}, 755 \text{ nm}\}$ para el caso de Au y $\lambda_{max} = \{503 \text{ nm}, 533 \text{ nm}, 684 \text{ nm}\}$ para Ag. De igual forma,

bajo esta condición, el ancho del pico aumenta. Físicamente, como se mencionó anteriormente, la parte real de la función dieléctrica está relacionada con la atenuación de la luz. Por lo que se espera que el material extinga la luz incidente para un rango similar al del ancho del pico de $Im(\varepsilon_{eff})$. Incluso, para cascarones con $r_i = 7.5$ nm, la curva sigue disminuyendo lentamente en $\lambda = 1000$ nm.

En el cálculo de Q_{ext} se tomó una esfera efectiva con un radio $R = 21.54$ nm. Se obtiene un corrimiento hacia el rojo del pico de extinción cuando el radio interno de los cascarones aumenta. Esto se presenta en la figura 4.17, al igual que en la tabla 4.6. Además, la amplitud del pico de resonancia disminuye para cascarones más delgados. En el caso de inclusiones de plata con un radio interno de $r_i = 7.5$ nm se obtiene un pico de resonancia a 516 nm. Este es el primer caso en el que se ha llegado a una longitud de onda de resonancia superior a los 500 nm.

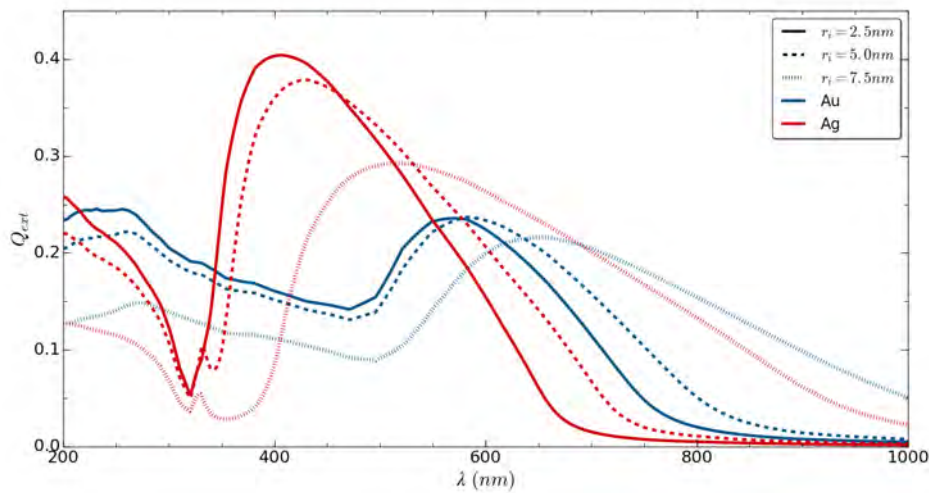


Figura 4.17: Coeficiente de extinción de una esfera efectiva al variar el radio interno de los cascarones ($r_i = \{2.5 \text{ nm}, 5.0 \text{ nm}, 7.5 \text{ nm}\}$). El radio externo de las inclusiones se fija a $r_o = 10$ nm y se toma una fracción de llenado de $f = 0.1$.

Algo muy similar ocurre con las inclusiones de oro, donde se obtiene un pico de resonancia a una longitud de onda mayor que 650 nm. Además, para longitudes de onda más grandes que la de resonancia se observa que Q_{ext} disminuye lentamente. En el caso de $r_i = 7.5$ nm, la extinción abarca un rango que llega hasta los 1000 nm.

4. NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS

	$r_i = 2.5 \text{ nm}$	$r_i = 5.0 \text{ nm}$	$r_i = 7.5 \text{ nm}$
Au	570 nm	582 nm	657 nm
Ag	406 nm	430 nm	516 nm

Tabla 4.6: Posición de los picos de resonancia de una esfera efectiva al variar el radio interno de los cascarones ($r_i = \{2.5 \text{ nm}, 5.0 \text{ nm}, 7.5 \text{ nm}\}$). El radio externo de las inclusiones se fija a $r_o = 10 \text{ nm}$ y se toma una fracción de llenado de $f = 0.1$.

Ahora se considera una estructura con inclusiones con un radio externo igual a 10 nm y un radio interno igual a 5.0 nm, ambos fijos. En este caso se varía la fracción de llenado de las inclusiones, de tal manera que $f = \{0.05, 0.1, 0.15\}$.

Por una parte, el máximo de la parte real de la función dieléctrica (figura 4.18) muestra la misma tendencia que en el caso de inclusiones esféricas sólidas. Es decir, el máximo se desplaza hacia longitudes de onda más grandes al aumentar la fracción de llenado. Específicamente, $\lambda_{max} = \{582 \text{ nm}, 657 \text{ nm}, 752 \text{ nm}\}$ para el caso de cascarones de oro y $\lambda_{max} = \{455 \text{ nm}, 533 \text{ nm}, 683 \text{ nm}\}$ para plata. Además, su amplitud también aumenta bajo esta condición.

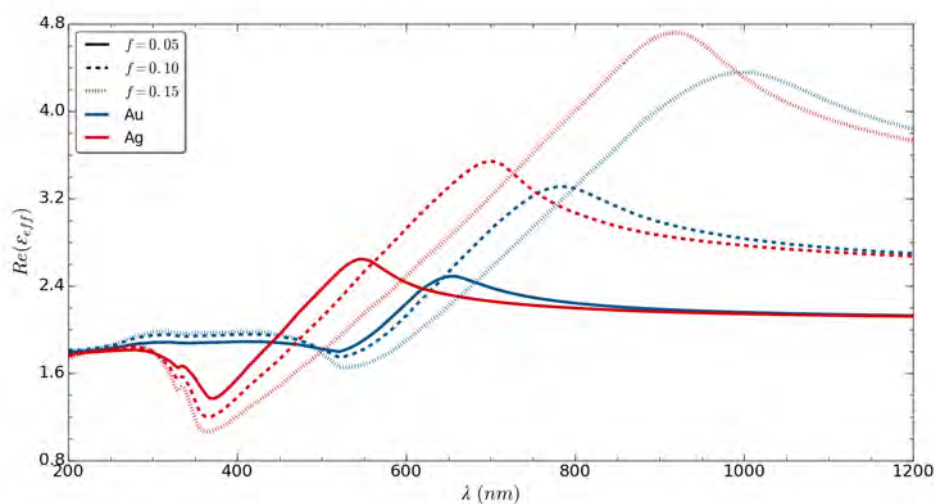


Figura 4.18: Parte real de la función dieléctrica efectiva de un material al variar la fracción de llenado ($f = \{0.05, 0.1, 0.15\}$). El radio externo de las inclusiones se fija a $r_o = 10 \text{ nm}$ y el interno a $r_i = 5.0 \text{ nm}$.

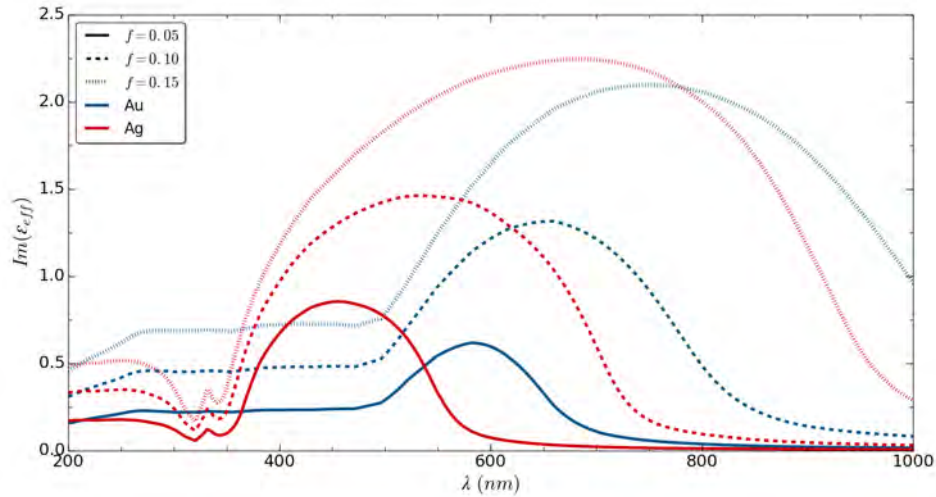


Figura 4.19: Parte imaginaria de la función dieléctrica efectiva de un material al variar la fracción de llenado ($f = \{ 0.05, 0.1, 0.15 \}$). El radio externo de las inclusiones se fija a $r_o = 10$ nm y el interno a $r_i = 5.0$ nm.

Asímismo, las curvas correspondientes a la parte imaginaria de ϵ_{eff} muestra una tendencia similar. Además, el ancho de los picos aumenta considerablemente al incrementar la fracción de llenado.

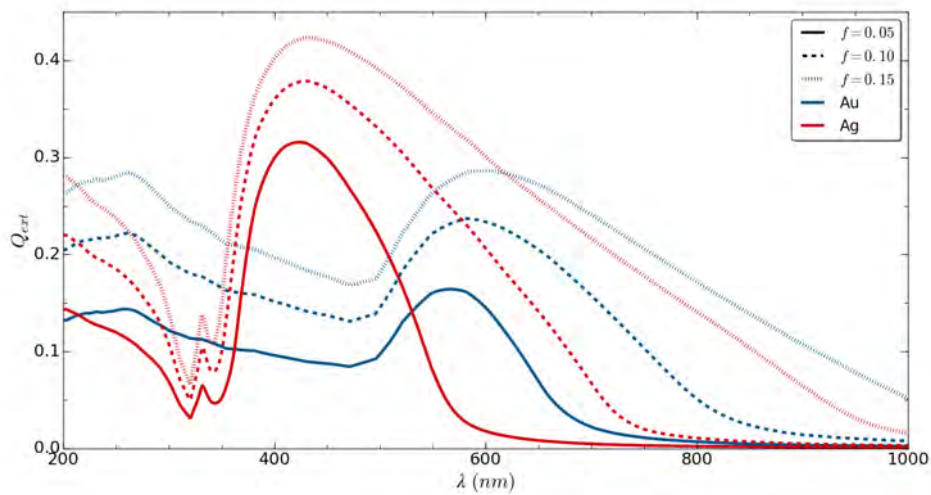


Figura 4.20: Coeficiente de extinción de una esfera efectiva al variar la fracción de llenado ($f = \{ 0.05, 0.1, 0.15 \}$). El radio externo de las inclusiones se fija a $r_o = 10$ nm y el interno a $r_i = 5.0$ nm.

En la figura 4.20 se presenta la eficiencia de extinción para este tipo de estructura. No se

4. NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS

observa un cambio significativo en la longitud de onda de resonancia y se puede confirmar en la tabla 4.7. Sin embargo, sí ocurre un aumento en el ancho de banda para fracciones de llenado más grandes al igual que un aumento en la amplitud del pico de resonancia. Además, en el caso de la plata, aparece un pico extra en $\lambda = 332$ nm para $f = 0.05$, 0.01 y $\lambda = 330$ nm para $f = 0.15$.

Cabe destacar que al aumentar la fracción de llenado, el rango de la longitud de onda que abarca Q_{ext} también aumenta. Esto se esperaba al analizar la parte imaginaria de la función dieléctrica efectiva ya que el ancho del pico es bastante amplio.

	$f = 0.05$	$f = 0.1$	$f = 0.15$
R	27.14 nm	21.54 nm	18.82 nm
Au	567 nm	582 nm	597 nm
Ag	423 nm	430 nm	431 nm

Tabla 4.7: Posición de los picos de resonancia y el radio de una esfera efectiva al variar el radio interno de los cascarones ($r_i = \{ 2.5 \text{ nm}, 5.0 \text{ nm}, 7.5 \text{ nm} \}$). El radio externo de las inclusiones se fija a $r_o = 10$ nm y se toma una fracción de llenado de $f = 0.1$.

4.3. Combinación de Nanopartículas

En esta sección se estudian una estructura con inclusiones de dos tipos, esferas y cascarones. Se asume que experimentalmente es posible estructurar este tipo de material, por medio del ADN, de tal forma que la celda unitaria queda descrita como en la Figura 4.21; de esta forma, se puede suponer que el material es homogéneo. Por notación, se define f_s y f_n como las fracciones de llenado de las esferas y los cascarones, respectivamente.

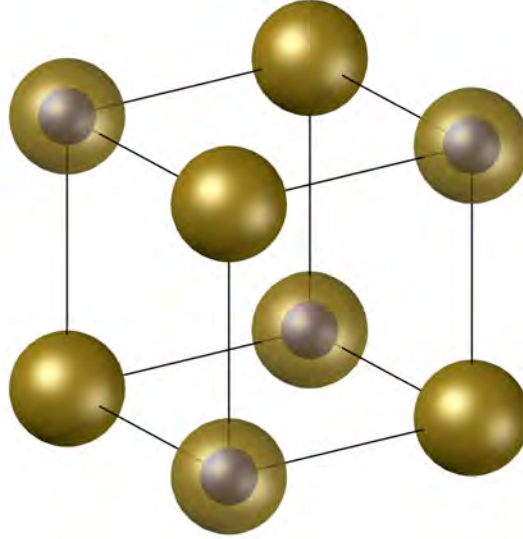
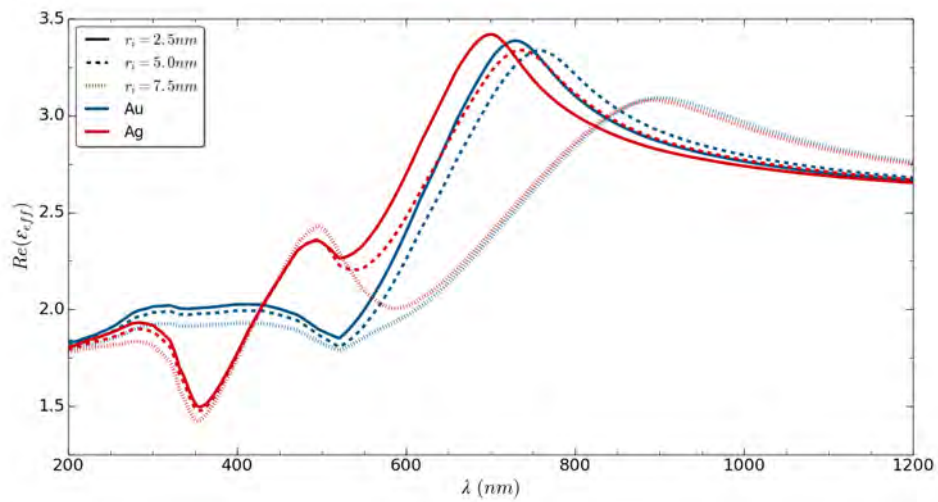


Figura 4.21: Celda unitaria de un material con inclusiones esféricas y en forma de cascarón.

Primero se estudia una estructura con una fracción de llenado total fija igual a $f = 0.1$. Además, se toman las mismas fracciones de llenado para cada tipo de inclusión, por lo que $f_s = f_n = 0.05$. Asimismo el radio externo para todas las inclusiones es de 10 nm. El parámetro que se varía en este caso es el radio interno de los nanocascarones, tal que $r_i = \{ 2.5 \text{ nm}, 5.0 \text{ nm}, 10.0 \text{ nm} \}$.



4. NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS

Figura 4.22: Parte real de la función dieléctrica al variar el radio interno de los cascarones ($r_i = \{2.5 \text{ nm}, 5.0 \text{ nm}, 7.5 \text{ nm}\}$). El radio externo de las inclusiones se fija a $r = r_o = 10 \text{ nm}$ y las fracciones de llenado son $f_s = 0.05 = f_n$.

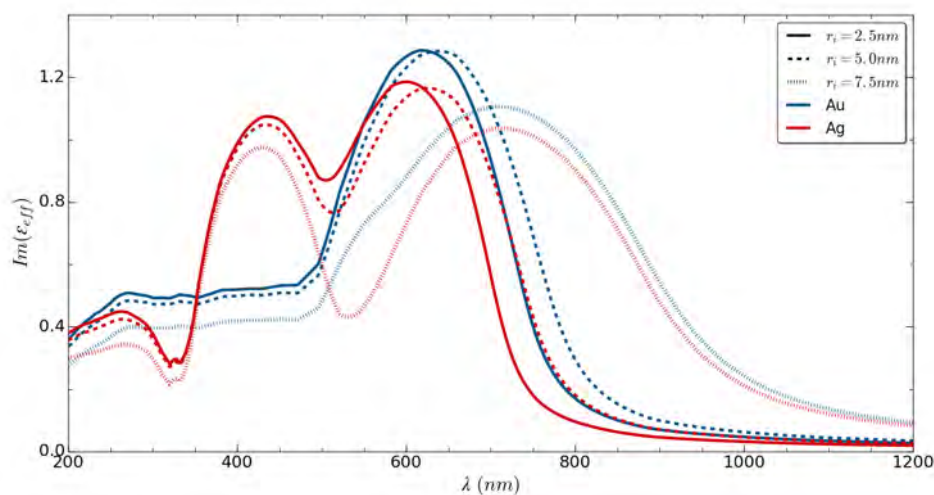


Figura 4.23: Parte imaginaria de la función dieléctrica al variar el radio interno de los cascarones ($r_i = \{2.5 \text{ nm}, 5.0 \text{ nm}, 7.5 \text{ nm}\}$). El radio externo de las inclusiones se fija a $r = r_o = 10 \text{ nm}$ y las fracciones de llenado son $f_s = 0.05 = f_n$.

A comparación de las estructuras en las secciones anteriores, en el caso de la plata, aparece un segundo máximo local en ambas partes de la función dieléctrica efectiva (Figuras 4.22 y 4.23). Además, entre más delgados son los nanocascarones, más pronunciados son los picos. Es decir, se distingue mejor el mínimo entre los picos. El primer pico ocurre en una longitud de onda similar al variar r_i . Sin embargo, el segundo pico se desplaza a una longitud de onda más grande al hacer los cascarones más delgados. En el caso de la parte imaginaria de la función dieléctrica efectiva, la posición de los máximos para Au son $\lambda_{max} = \{618 \text{ nm}, 638 \text{ nm}, 707 \text{ nm}\}$ al aumentar el radio interno. Para inclusiones de plata, bajo la misma condición, $\lambda_{max1} = \{436 \text{ nm}, 432 \text{ nm}, 430 \text{ nm}\}$ y $\lambda_{max2} = \{600 \text{ nm}, 625 \text{ nm}, 711 \text{ nm}\}$.

Por otro lado, en el caso de las inclusiones de oro, sólo aparece un pico. Se observa que en ambas partes de la función dieléctrica, el pico se corre hacia el rojo al aumentar el radio interno de los cascarones. En particular, el ancho de los picos en la gráfica de $Im(\epsilon_{eff})$ aumenta bajo esta misma condición.

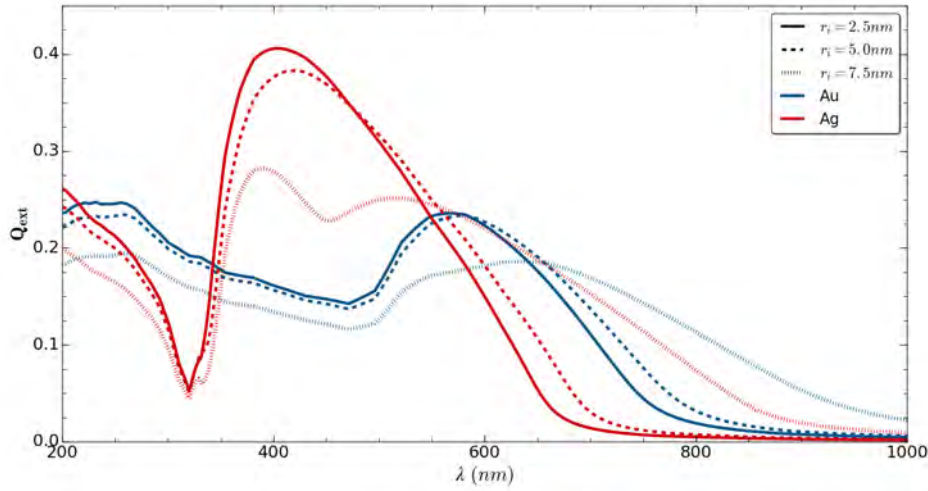


Figura 4.24: Coeficiente de extinción de una esfera efectiva al variar el radio interno de los cascaraes ($r_i = \{2.5 \text{ nm}, 5.0 \text{ nm}, 7.5 \text{ nm}\}$). El radio externo de las inclusiones se fija a $r = r_o = 10 \text{ nm}$ y las fracciones de llenado son $f_s = 0.05 = f_n$.

El coeficiente de extinción de una esfera efectiva con radio $R = 21.54 \text{ nm}$ y las posiciones de sus picos de resonancia se muestran en la figura 4.24. En este caso, hay un corrimiento hacia el rojo por parte de los picos de resonancia. Sin embargo, para inclusiones de plata donde los nanocascaraes tienen un radio interno igual a 7.5 nm aparece un segundo pico de resonancia a 390 nm . La parte imaginaria de la función dieléctrica efectiva mostraba este comportamiento y debido a que los picos son más pronunciados para este radio interno, se proyectó para Q_{ext} . Es posible que para $r_i = 2.5 \text{ nm}$ y $r_i = 5.0 \text{ nm}$, en el caso de la plata, no se vean los picos ya que para $Im(\epsilon_{eff})$, la separación entre los picos es menor y el mínimo no es tan pequeño.

	$r_i = 2.5 \text{ nm}$	$r_i = 5.0 \text{ nm}$	$r_i = 7.5 \text{ nm}$
Au	568 nm	582 nm	634 nm
Ag	404 nm	419 nm	390/516 nm

Tabla 4.8: Posición de los picos de resonancia de una esfera efectiva al variar el radio interno de los cascaraes ($r_i = \{2.5 \text{ nm}, 5.0 \text{ nm}, 7.5 \text{ nm}\}$). El radio externo de las inclusiones se fija a $r = r_o = 10 \text{ nm}$ y las fracciones de llenado son $f_s = 0.05 = f_n$.

4. NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS

A continuación se estudia la respuesta óptica de una estructura en la que los nanocascarones tienen un radio interno fijo $r_i = 5\text{nm}$. En general, las inclusiones tienen un radio externo igual a 10 nm . El parámetro que se varía en este caso es la fracción de llenado de cada tipo de inclusión y se sigue cumpliendo que $f_s + f_n = 0.1$, recordando que f_s es la fracción de llenado de las esferas y f_n corresponde a los cascarones.

Se obtiene que parte real de la función dieléctrica efectiva (Figura 4.25) muestra dos máximos locales para el caso de inclusiones de plata. Los picos para una longitud de onda más pequeña se recorren hacia el rojo al disminuir la fracción de llenado de los nanocascarones. Sin embargo, los picos correspondientes a longitudes de onda más grandes se recorren hacia el azul bajo la misma condición. En otras palabras, al aumentar la fracción de llenado de los nanocascarones, la separación entre los picos aumenta. Para estructuras compuestas de oro y plata, la magnitud de los picos para longitudes más grandes no varía mucho en cada caso. Cabe mencionar que, como en todos los casos anteriores, $Re(\epsilon_{eff}) > 0$ para un rango de longitud de onda [200 nm - 1000 nm].

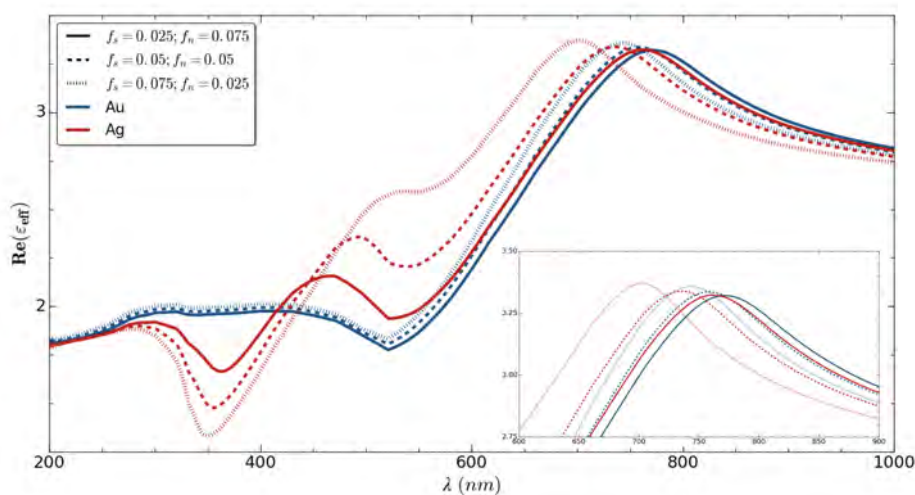


Figura 4.25: Parte real de la función dieléctrica al variar la fracción de llenado de las inclusiones ($f_s = \{0.025, 0.05, 0.075\}$, $f_n = \{0.075, 0.05, 0.025\}$). El radio externo de las inclusiones se fija a $r = r_o = 10\text{ nm}$ y para los cascarones $r_i = 5.0\text{ nm}$.

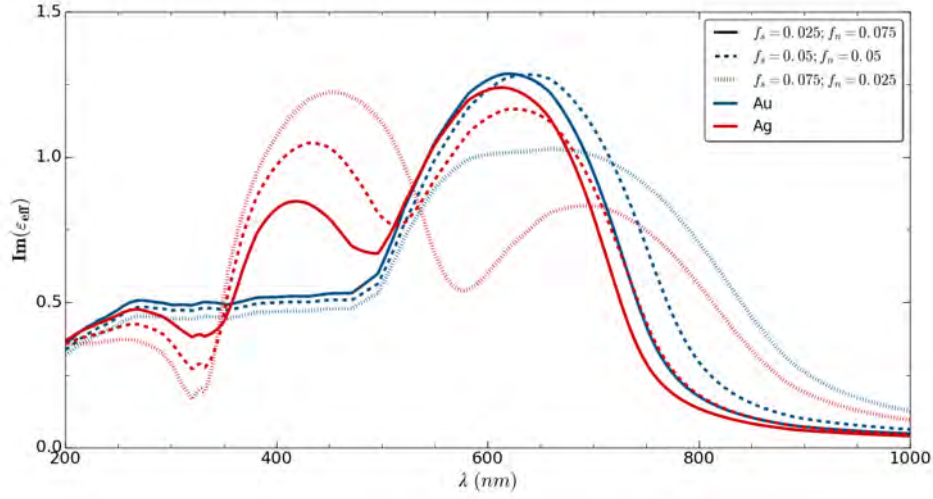


Figura 4.26: Parte imaginaria de la función dieléctrica al variar la fracción de llenado de las inclusiones ($f_s = \{0.025, 0.05, 0.075\}$, $f_n = \{0.075, 0.05, 0.025\}$). El radio externo de las inclusiones se fija a $r = r_o = 10$ nm y para los cascarones $r_i = 5.0$ nm.

Analizando las curvas correspondientes a la parte imaginaria de la función dieléctrica, se observan, una vez más, dos máximos locales para estructuras de plata. Al reducir la fracción de llenado de las inclusiones con geometría de cascarón, ambos picos se corren hacia el rojo. Además, la magnitud del pico para una longitud de onda más pequeña aumenta bajo esta condición; lo opuesto ocurre para el segundo pico. Las posiciones exactas de los picos son $\lambda_{max1} = \{419$ nm, 432 nm, 452 nm $\}$ y $\lambda_{max2} = \{614$ nm, 625 nm, 693 nm $\}$.

En el caso de la estructura de oro, sólo se observa un máximo para $Im(\epsilon_{eff}) > 0$. La posición de sus picos de resonancia son $\lambda_{max} = \{619$ nm, 638 nm, 660 nm $\}$, por lo que ocurre un corrimiento hacia el rojo. Cabe destacar que para $f_s = 0.075$ y $f_n = 0.025$, se obtiene una curva que puede ser el comienzo de la formación de dos picos.

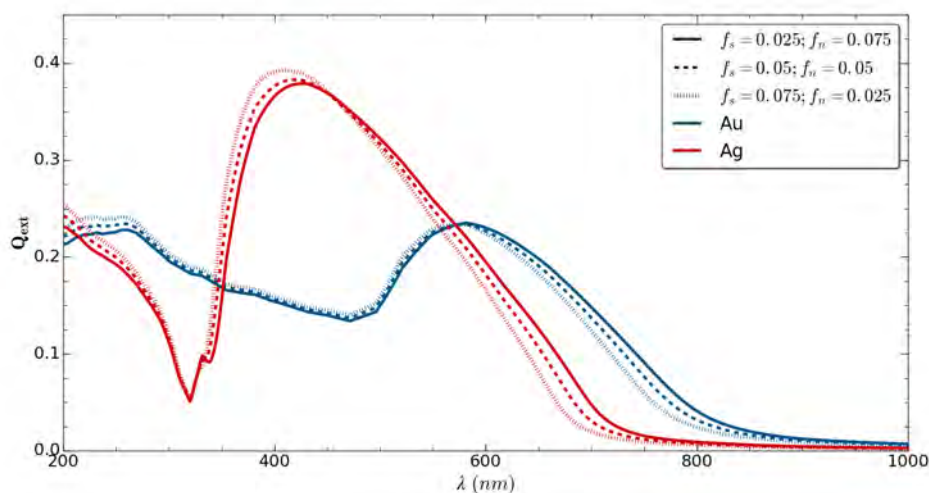


Figura 4.27: Coeficiente de extinción de una esfera efectiva al variar la fracción de llenado de las inclusiones ($f_s = \{0.025, 0.05, 0.075\}$, $f_n = \{0.075, 0.05, 0.025\}$). El radio externo de las inclusiones se fija a $r = r_o = 10$ nm y para los cascarones $r_i = 5.0$ nm.

Por otro lado, el coeficiente de extinción de una esfera efectiva de radio $R = 21.54$ nm no sufre un cambio muy significativo al variar los mismos parámetros, observando la figura 4.27. Analizando las curvas detalladamente se obtiene un corrimiento hacia el azul de los picos de resonancia al aumentar la fracción de llenado de las inclusiones esféricas sólidas, para ambos materiales. La posición de cada pico se muestra en la tabla 5.3, donde la variación de un pico a otro es menor que 10 nm. Asimismo, la variación de la amplitud y el ancho de los picos no varía considerablemente.

	$f_s = 0.025$	$f_s = 5.0$ nm	$f_s = 7.5$ nm
	$f_n = 0.075$	$f_n = 5.0$ nm	$f_n = 2.5$ nm
Au	582 nm	582 nm	574 nm
Ag	427 nm	419 nm	410 nm

Tabla 4.9: Posición de los picos de resonancia de una esfera efectiva al variar la fracción de llenado de las inclusiones ($f_s = \{0.025, 0.05, 0.075\}$, $f_n = \{0.075, 0.05, 0.025\}$). El radio externo de las inclusiones se fija a $r = r_o = 10$ nm y para los cascarones $r_i = 5.0$ nm.

Nanopartículas Elipsoidales

En este capítulo se estudian estructuras con inclusiones elipsoidales. En este caso los factores de polarización influyen en la función dieléctrica efectiva del material en cada dirección (Ecuación 3.41), y por lo tanto, en la respuesta óptica de la estructura. La figura 5.1 muestra un esferoide junto con el parámetro de cada semieje. En este trabajo se toma $b = c$, por lo que la respuesta óptica en las direcciones y y z será la misma. Para comenzar, se estudia la respuesta óptica solamente en la dirección x , es decir, a lo largo del eje mayor.

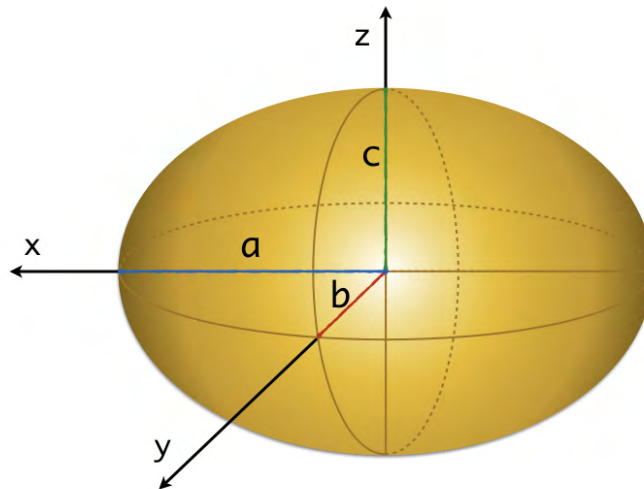


Figura 5.1: Un elipsoide con su eje mayor a lo largo del eje x . Se considera que $b = c$.

Se estudia la respuesta óptica de una estructura al variar el tamaño de los elipsoides. La

5. NANOPARTÍCULAS ELIPSOIDALES

fracción de llenado se fija a $f = 0.1$, al igual que la proporción de sus semiejes tal que $a/b = 1.5$. Lo que cambia es el volumen de cada elipsoide. El tamaño de los elipsoides se eligió de tal forma que su volumen es igual al de una esfera con un radio $r = \{2 \text{ nm}, 5 \text{ nm}, 10 \text{ nm}\}$. Entonces se define $V(r)$ como el volumen del elipsoide en función del radio r de una esfera. De esta forma, lo que cambia son las longitudes a y b , como se muestra en la tabla 5.1.

	V(2 nm)	V(5 nm)	V(10 nm)
a	2.6207 nm	6.5519 nm	13.1037 nm
b	1.7472 nm	4.3679 nm	8.7358 nm

Tabla 5.1: Las longitudes del semieje mayor (a) y semieje menor (b) para un elipsoide con distintos volúmenes, respetando una proporción $a/b = 1.5$.

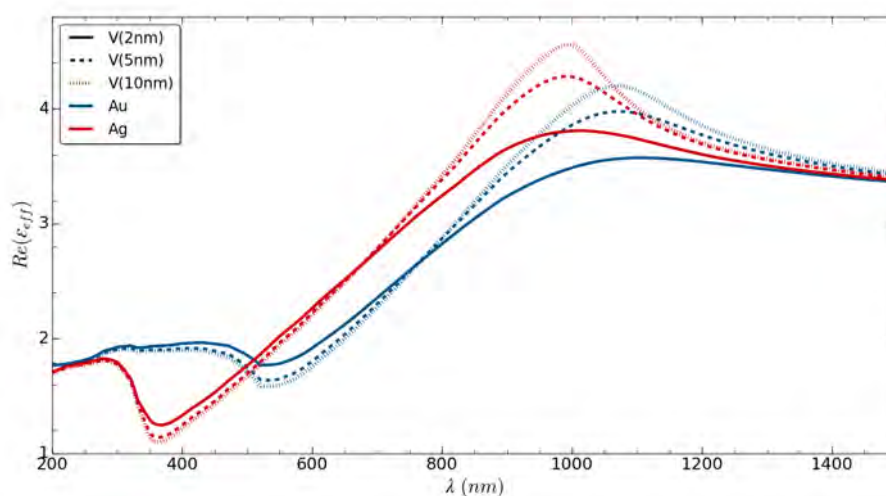


Figura 5.2: Parte real de la función dieléctrica al variar el volumen de los elipsoides ($V = \{ V(2 \text{ nm}), V(5 \text{ nm}), V(10 \text{ nm}) \}$). La proporción de los semiejes es $a/b = 1.5$ y la fracción de llenado es igual a 0.1.

La parte real de la función dieléctrica de este material muestra una variación en la amplitud y la posición de su máximo local. Específicamente, para cada material aparece un punto de inflexión a una longitud de onda λ_{inf} . Para $\lambda < \lambda_{inf}$, $Re(\epsilon_{eff})$ es mayor para un material con elipsoides más pequeños. En cambio para $\lambda > \lambda_{inf}$, $Re(\epsilon_{eff})$ es mayor al aumentar el tamaño

de las inclusiones. Asimismo, al aumentar el volumen de las inclusiones, el pico de resonancia sufre un corrimiento hacia el rojo.

La parte imaginaria de la función dieléctrica efectiva muestra una tendencia similar. Los picos de resonancia se corren hacia el rojo, de tal forma que $\lambda_{max} = \{756 \text{ nm}, 784 \text{ nm}, 797 \text{ nm}\}$ para Au y $\lambda_{max} = \{690 \text{ nm}, 722 \text{ nm}, 737 \text{ nm}\}$ para Ag. Además, la amplitud del pico aumenta a media que también aumenta el volumen de los elipsoides. Cabe notar que el rango estudiado llega a los 1500 nm pues el ancho de los picos es bastante amplio.

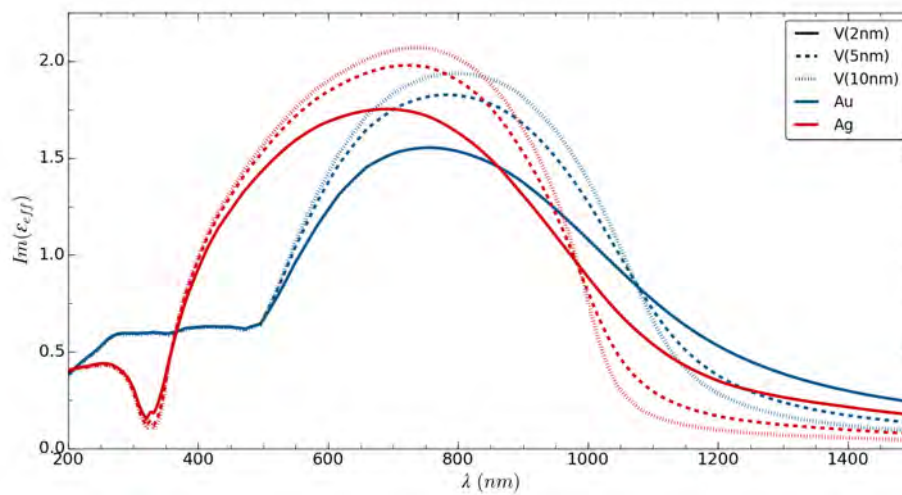


Figura 5.3: Parte imaginaria de la función dieléctrica al variar el volumen de los elipsoides ($V = \{V(2 \text{ nm}), V(5 \text{ nm}), V(10 \text{ nm})\}$). La proporción de los semiejes es $a/b = 1.5$ y la fracción de llenado es igual a 0.1.

Para el cálculo de Q_{ext} para este tipo de estructura, se toma un elipsoide efectivo similar al de las inclusiones (Figura 5.4), es decir, sus semiejes tienen la misma proporción. Por lo tanto, que se cumple que

$$A = \vartheta B = \vartheta \left(\frac{N_p}{f} \right)^{1/3} b = \left(\frac{N_p}{f} \right)^{1/3} a, \quad (5.1)$$

donde A y B son el semieje mayor y menor del elipsoide efectivo, respectivamente; asimismo, $\vartheta = A/B = a/b$ es la proporción entre los semiejes. Además, se cumple que el volumen del elipsoide efectivo es igual al de una celda unitaria de la estructura, que se toma como cúbica simple.

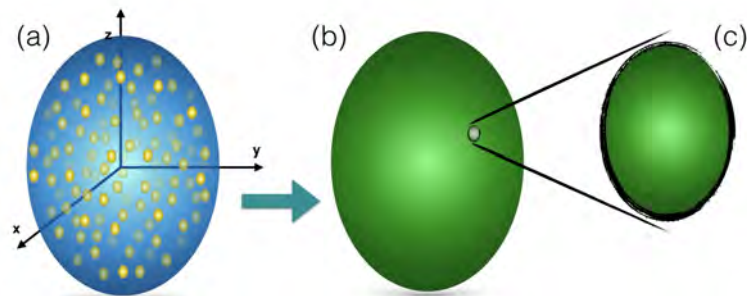


Figura 5.4: (a) un medio envolvente elíptico con inclusiones elípticas; (a) un material homogéneo al aplicar la teoría de medio efectivo; (c) elipsoide efectivo al que se le calcula el coeficiente de extinción.

En la Figura 5.5 se presenta el coeficiente de extinción para la estructura estudiada anteriormente. Al aumentar el volumen de las inclusiones, ocurre un corrimiento hacia el rojo del pico de resonancia y una intensificación de su amplitud. Este aumento en la amplitud también se debe al aumento de tamaño del elipsoide efectivo, como se muestra en la tabla 5.2. Además, para Au y Ag, la pendiente antes de alcanzar el máximo es mayor en magnitud que la pendiente para longitudes de onda mayores a la de resonancia. A partir de los 1200 nm la extinción es casi nula. La posición exacta de los picos de resonancia también se muestran en la tabla 5.2.

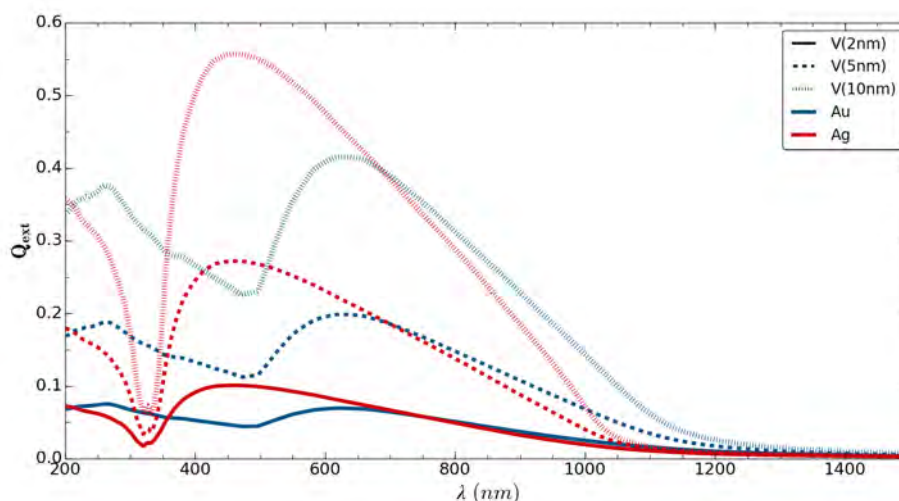


Figura 5.5: Parte real de la función dieléctrica al variar el volumen de los elipsoides ($V = \{ V(2 \text{ nm}), V(5 \text{ nm}), V(10 \text{ nm}) \}$). La proporción de los semiejes es $a/b = 1.5$ y la fracción de llenado es igual a 0.1.

	V(2 nm)	V(5 nm)	V(10 nm)
A	5.6462 nm	14.1155 nm	28.2311 nm
B	3.7461 nm	9.4104 nm	18.8107 nm
Au	617 nm	624 nm	626 nm
Ag	460 nm	462 nm	462 nm

Tabla 5.2: Posición de los picos de resonancia de un elipsoide efectivo con semiejes A y B al variar el tamaño de las inclusiones ($V(r) = \{ V(2 \text{ nm}), V(5 \text{ nm}), V(10 \text{ nm}) \}$). La proporción de los semiejes es $a/b = 1.5$ y la fracción de llenado es igual a 0.1.

Por otro lado, se estudia una estructura con elipsoides del mismo tamaño ($a = 6.5519 \text{ nm}$ y $b = 4.3679 \text{ nm}$) y proporción ($\vartheta = 1.5$). El volumen de las inclusiones es tal que su volumen es igual al de una esfera de radio de 5 nm. Sin embargo, se modifica la fracción de llenado de las inclusiones. El máximo de la parte real de la función dieléctrica efectiva sufre un corrido hacia el rojo significativo, al igual que su amplitud, para fracciones de llenado más grandes. Cabe mencionar que para todo el rango de longitud de onda, $Re(\epsilon_{eff}) > 0$; esto se espera pues f queda debajo del valor de percolación.

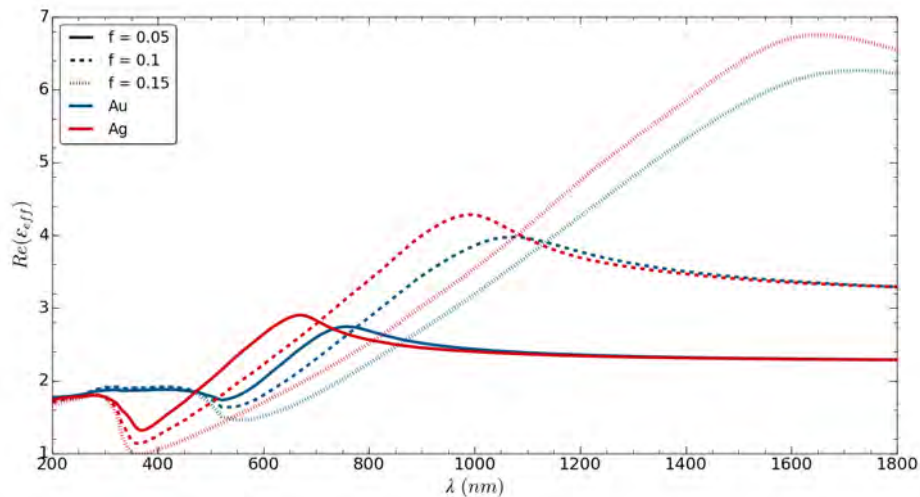


Figura 5.6: Parte real de la función dieléctrica al variar la fracción de llenado ($f = \{0.05, 0.01, 0.015\}$). La proporción de los semiejes es $a/b = 1.5$ y el volumen de las inclusiones es igual a $V(5 \text{ nm})$.

5. NANOPARTÍCULAS ELIPSOIDALES

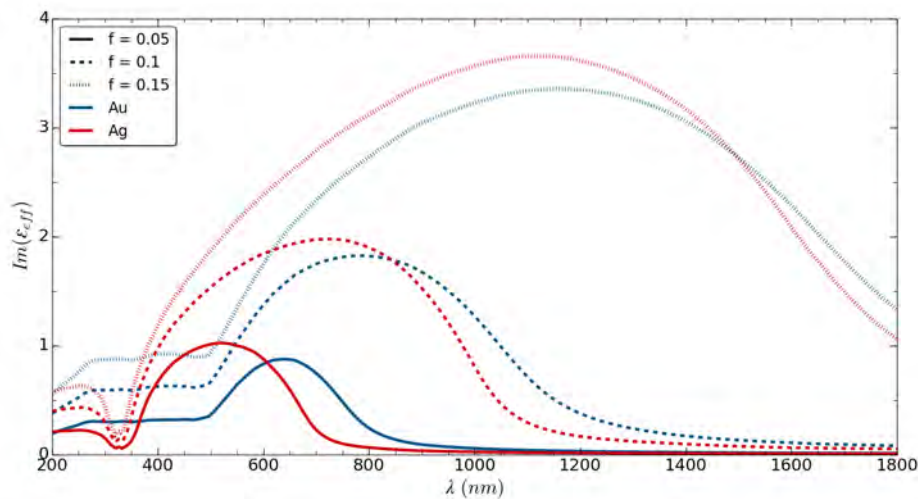


Figura 5.7: Parte imaginaria de la función dieléctrica al variar la fracción de llenado ($f = \{0.05, 0.01, 0.015\}$). La proporción de los semiejes es $a/b = 1.5$ y el volumen de las inclusiones es igual a $V(5 \text{ nm})$.

En el comportamiento de la parte imaginaria de la función dieléctrica efectiva cabe destacar el aumento significante del ancho de banda al aumentar la fracción de llenado de las inclusiones. Además, se genera un corrido hacia el rojo del máximo de las curvas bastante considerable.

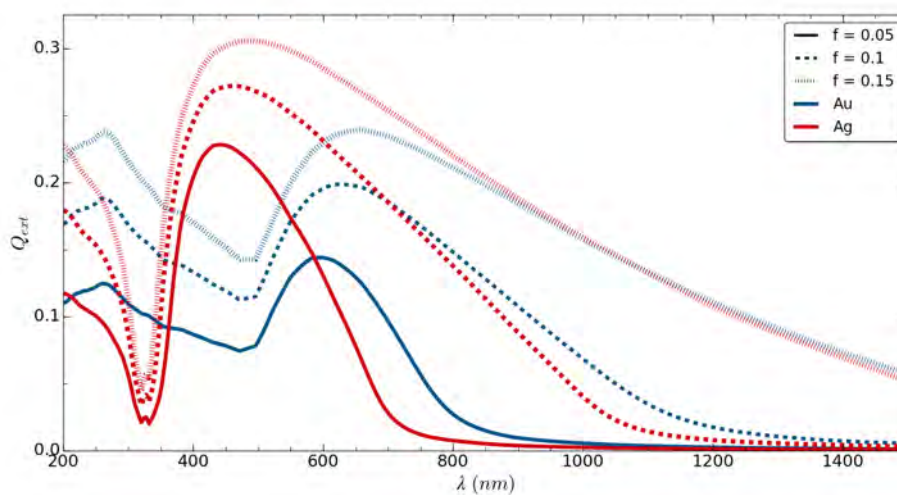


Figura 5.8: Coeficiente de extinción de un elipsoide efectivo al variar la fracción de llenado ($f = \{0.05, 0.01, 0.015\}$). La proporción de los semiejes es $a/b = 1.5$ y el volumen de las inclusiones es igual a $V(5 \text{ nm})$.

Sin embargo, el corrimiento hacia el rojo del pico en las curvas correspondientes a la eficiencia de extinción, como se muestra en la Figura 5.8, no es tan significativo. A pesar de esto, se observa que para una fracción de llenado $f = 0.15$, la eficiencia de extinción disminuye lentamente para longitudes de onda grandes. Esto no se ha conseguido en todas las estructuras anteriormente estudiadas.

	$f = 0.05$	$f = 0.1$	$f = 0.15$
A	17.7845 nm	14.1155 nm	12.3311 nm
B	11.8563 nm	9.4104 nm	8.2207 nm
Au	593 nm	624 nm	659 nm
Ag	442 nm	462 nm	483 nm

Tabla 5.3: Posición de los picos de resonancia y las longitudes de los semiejes de un elipsoide efectivo (A y B) al variar la fracción de llenado ($f = \{0.05, 0.01, 0.015\}$). La proporción de los semiejes es $a/b = 1.5$ y el volumen de las inclusiones es igual a $V(5 \text{ nm})$.

Un nuevo tipo de estructura se presenta al considerar la proporción de los semiejes de los elipsoides, que se va a definir como ϑ . Se consideran tres casos, $\vartheta = \{1.25, 1.5, 2.0\}$, y se comparan con el caso de inclusiones esféricas, es decir $\vartheta = 1.0$. Además, se fija la fracción de llenado ($f = 0.1$) y el volumen de las inclusiones $V(5 \text{ nm})$.

Al aumentar la proporción ϑ , se observa que el máximo de $Re(\varepsilon_{eff})$ se recorre considerablemente hacia longitudes de ondas grandes, incluso superando los 1600 nm para el caso de $\vartheta = 2.0$. No se tomaron proporciones mayores por falta de datos de la función dieléctrica de Au y Ag para longitudes de onda mayores a los 1800 nm.

En la parte imaginaria de la función dieléctrica efectiva ocurre un comportamiento similar. El máximo se corre hacia el rojo de una manera significativa y su amplitud se intensifica al aumentar la proporción ϑ . También, el ancho de banda aumenta considerablemente bajo la misma condición.

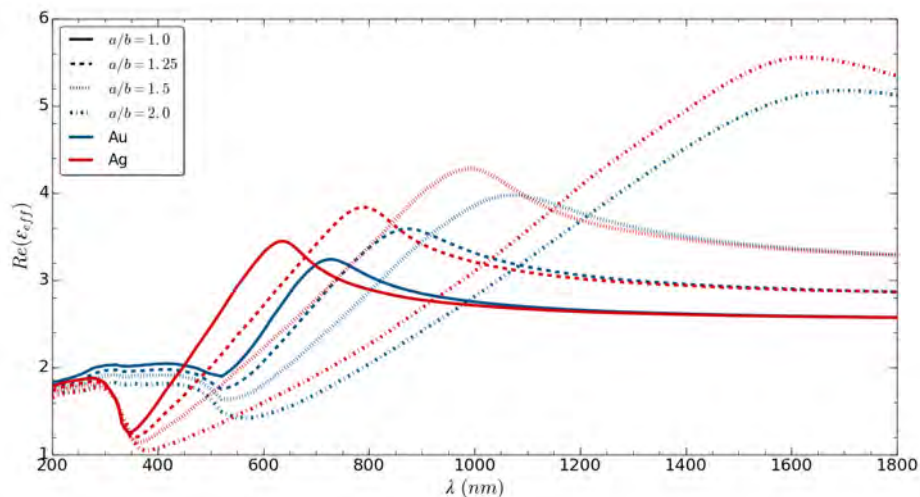


Figura 5.9: Parte real de la función dieléctrica al variar la proporción de los ejes ($\vartheta = \{1.0, 1.25, 1.5, 2.0\}$). La fracción de llenado es $f = 0.1$ y el volumen de las inclusiones es igual a $V(5 \text{ nm})$.

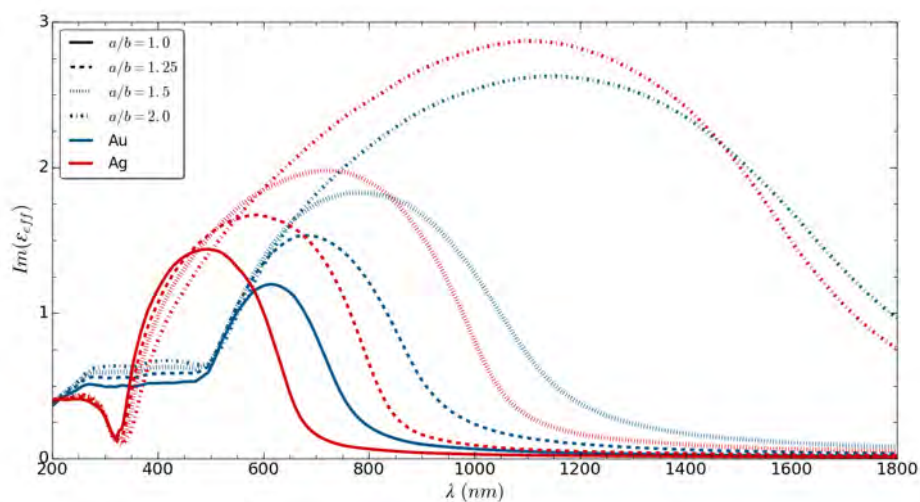


Figura 5.10: Parte imaginaria de la función dieléctrica al variar la proporción de los ejes ($\vartheta = \{1.0, 1.25, 1.5, 2.0\}$). La fracción de llenado es $f = 0.1$ y el volumen de las inclusiones es igual a $V(5 \text{ nm})$.

Por otro lado, el pico de resonancia para Q_{ext} en la Figura 5.11 sufre un corrimiento hacia el rojo para elipsoides con una proporción más grande. Además, el ancho aumenta considerablemente y para longitudes de onda mayores al de resonancia Q_{ext} desciende lentamente. La

posición de los picos se presentan de una forma más clara en la tabla 5.5, al igual que las dimensiones del elipsoide efectivo.

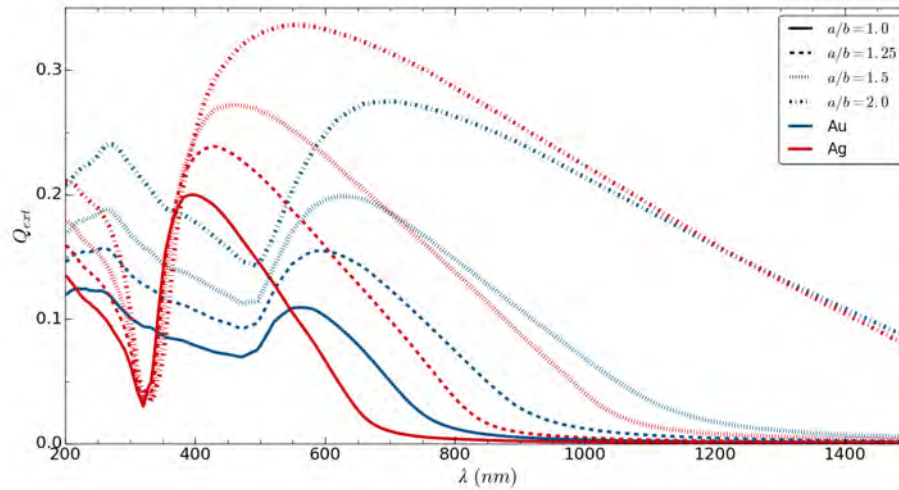


Figura 5.11: Coeficiente de extinción de un elipsoide efectivo al variar la proporción de los ejes ($\vartheta = \{1.0, 1.25, 1.5, 2.0\}$). La fracción de llenado es $f = 0.1$ y el volumen de las inclusiones es igual a $V(5 \text{ nm})$.

	$\vartheta = 1.0$	$\vartheta = 1.25$	$\vartheta = 1.5$	$\vartheta = 2.0$
A	10.7722 nm	12.5 nm	14.1155 nm	17.0998 nm
B	10.7722 nm	10.0 nm	9.4104 nm	8.5499
Au	563 nm	591 nm	624 nm	703 nm
Ag	396 nm	430 nm	462 nm	550 nm

Tabla 5.4: Posición de los picos de resonancia y las longitudes de los semiejes de un elipsoide efectivo (A y B) al variar la proporción de los ejes ($\vartheta = \{1.0, 1.25, 1.5, 2.0\}$). La fracción de llenado es $f = 0.1$ y el volumen de las inclusiones es igual a $V(5 \text{ nm})$.

Finalmente, se estudia la respuesta óptica de una estructura con parámetros fijos (fracción de llenado, tamaño de las inclusiones y sus proporciones); se toman $f = 0.1$, $V(r) = (5 \text{ nm})$ y $\vartheta = 1.5$. En este caso se analiza el sistema a lo largo del eje x y el eje y . Cabe recordar que la respuesta es la misma para los ejes y y z por la simetría de las inclusiones (Figura 5.1). De esta manera, la parte real de la función alcanza un máximo a una longitud de onda más corta sobre

5. NANOPARTÍCULAS ELIPSOIDALES

el eje y . Adicionalmente, su amplitud máximo es menor que para el eje x . Cabe observar que para longitudes de onda grandes, para ambos materiales, $Re(\varepsilon_{eff})$ converge.

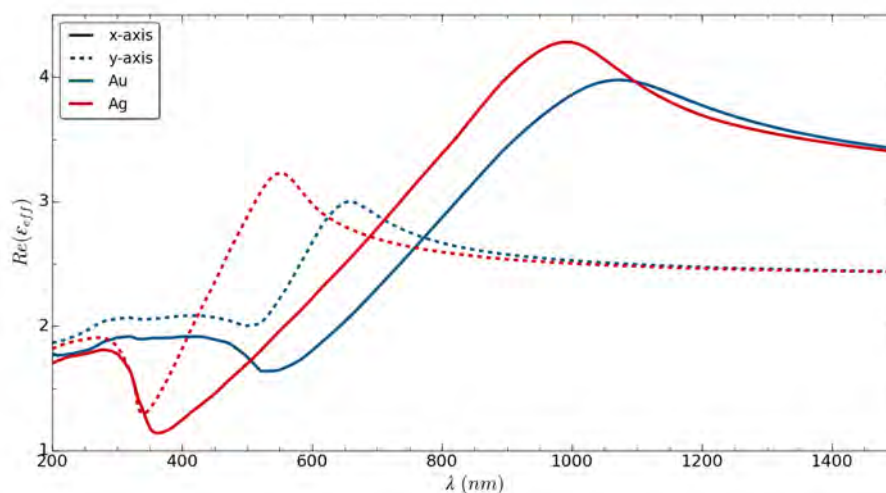


Figura 5.12: Parte real de la función dieléctrica al variar la dirección de la polarización de la luz (x , y , z). La fracción de llenado es $f = 0.1$, el volumen de las inclusiones es igual a $V(5 \text{ nm})$ y $\vartheta = 1.5$.

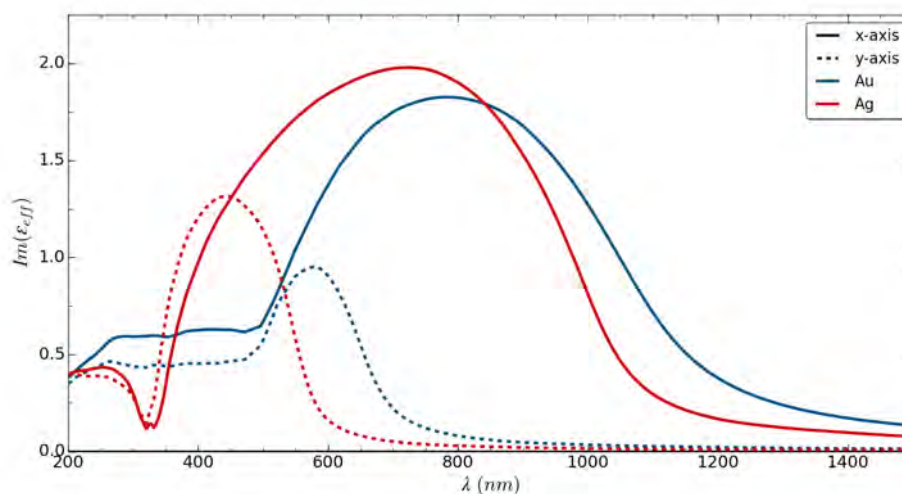


Figura 5.13: Parte imaginaria de la función dieléctrica al variar la dirección de la polarización de la luz (x , y , z). La fracción de llenado es $f = 0.1$, el volumen de las inclusiones es igual a $V(5 \text{ nm})$ y $\vartheta = 1.5$.

Por otro lado, la parte imaginaria de la función dieléctrica efectiva, presentada en la Figura 5.13, muestra un pico de resonancia a lo largo del eje x a una longitud de onda mayor que sobre

el eje y ; esto ocurre para Au y Ag. Además, el ancho de banda aumenta para este mismo caso. Por lo que hay una mayor atenuación de la onda incidente a lo largo del eje mayor del elipsoide efectivo.

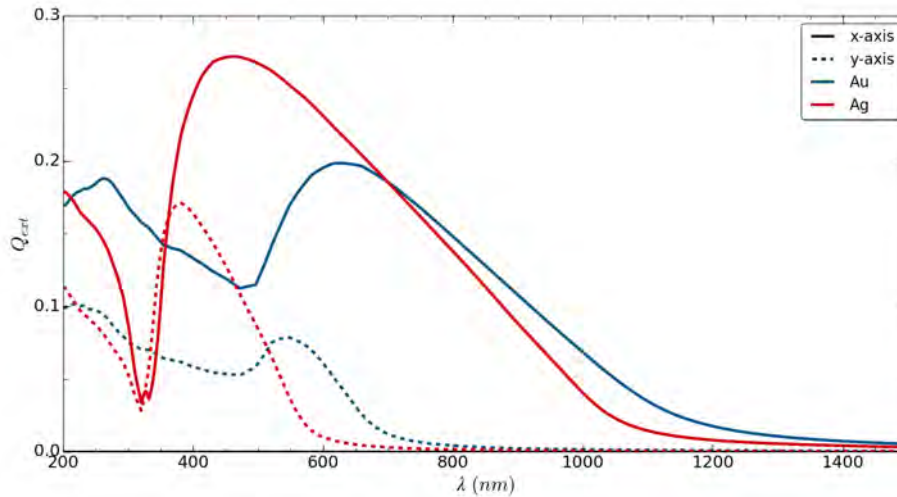


Figura 5.14: Coeficiente de extinción de un elipsoide efectivo al variar la dirección de la polarización de la luz (x, y, z). La fracción de llenado es $f = 0.1$, el volumen de las inclusiones es igual a $V(5 \text{ nm})$ y $\vartheta = 1.5$

Esto se confirma en la Figura 5.14, que muestra el coeficiente de extinción para este tipo de estructura. Se observa que ocurre una mayor extinción en la dirección x y para una longitud de onda más grande. Esto era de esperarse pues elipsoide es más largo sobre ese eje y como se obtuvo anteriormente, la extinción aumenta al incluir inclusiones de mayor tamaño. Esto tiene sentido pues el pico de resonancia de Q_{ext} es mayor cuando el tamaño de las inclusiones aumenta.

	x	y	z
Au	624 nm	548 nm	548 nm
Ag	462 nm	381 nm	381 nm

Tabla 5.5: Posición de los picos de resonancia de un elipsoide efectivo al variar la dirección de la polarización de la luz (x, y, z). La fracción de llenado es $f = 0.1$, el volumen de las inclusiones es igual a $V(5 \text{ nm})$ y $\vartheta = 1.5$

Conclusiones

En general, se observa que el pico de resonancia se corre hacia el rojo al aumentar el tamaño de las inclusiones o la fracción de llenado. Además, la permitividad del medio envolvente afecta la respuesta óptica del material. Se obtuvo que la longitud de resonancia es mayor para un medio envolvente con una mayor constante dieléctrica. Además, al aumentar el tamaño de la esfera efectiva, se observa un corrimiento hacia el rojo por parte del pico de resonancia. Asimismo, ocurre un aumento en su ancho.

En el caso de estructuras con inclusiones en forma de cascarón, ocurre un corrimiento hacia el rojo del pico de resonancia para cascarones con un grosor más pequeño. Al variar las fracciones de llenado de las esferas y cascarones dentro de una misma estructura, no se observa una diferencia considerable. Por otro lado, para estructuras con inclusiones elipsoidales, el pico de resonancia se corre hacia el rojo para elipsoides alargadas. Por último, se obtuvo que la respuesta óptica del material depende de la dirección de la polarización de la luz.

Existen algunas limitaciones en este trabajo que son importantes mencionar. Primero se limitó la fracción de llenado para garantizar que las interacciones entre las partículas sean nulas o por lo menos muy débiles para poder despreciarlas. Además, no se estudió con más profundidad la influencia de la geometría y tamaño de la esfera o elipsoide efectivo. Sin embargo, con las aproximaciones consideradas en este trabajo, se obtiene un cambio en la respuesta óptica al cambiar los parámetros de una estructura.

Desarrollo de Ecuaciones

A.1. Un Campo Eléctrico Aplicado A Una Esfera

Una esfera de un material dieléctrico lineal homogéneo es colocada dentro de un campo eléctrico uniforme E_0 . Se realiza el cálculo del campo eléctrico dentro y fuera de dicha esfera.

Por convención se aplica el campo eléctrico \vec{E}_0 a lo largo del eje z. Entonces se toma $z = r \cos(\theta)$. También se toma una esfera de radio R_0 . Además se denota al dieléctrico del material con ϵ y la del vacío con ϵ_0 .

Se debe satisfacer la ecuación de Laplace: $\nabla^2\Phi = 0$

La solución se obtiene a partir del método de separación de variables, donde se toma $\Phi(r, \theta) = R(r) \Theta(\theta)$. Es decir, la solución se compone de una parte radial $R(r)$ y una parte angular $\Theta(\theta)$.

Se encuentra que la parte radial se expresa como:

$$R(r) = A_k r^k + \frac{B_k}{r^{(k+1)}}$$

Y la parte angular son los polinomios de Legendre con una variable $\cos(\theta)$:

$$\Theta(\theta) = P_k(\cos \theta)$$

donde P_k se expresa de acuerdo a la fórmula de Rodrigues:

$$P_k(x) = \frac{1}{2^k k!} \left(\frac{d}{dx} \right)^k (x^2 - 1)^k$$

Para en este caso de la esfera dieléctrica se debe considerar que el potencial eléctrico no diverge en el centro de la esfera ni en el infinito. Por esta razón el coeficiente A_k es igual a cero cuando $r \rightarrow \infty$, es decir, en el infinito. Por otro lado el coeficiente B_k es igual a cero cuando $r = 0$, es decir, en el centro de la esfera.

Finalmente la solución general está expresada como:

$$\Phi(r, \theta) = \begin{cases} \sum_{k=1}^{\infty} A_k r^k P_k(\cos \theta), & \text{si } r \leq R_0 \\ \sum_{k=1}^{\infty} \frac{B_k}{r^{(k+1)}} P_k(\cos \theta), & \text{si } r \geq R_0 \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

Además se consideran las siguientes condiciones, donde $\Phi_d = \Phi_{dentro}$ y $\Phi_f = \Phi_{fuera}$:

$$(i) \quad \Phi_d(R_0, \theta) = \Phi_f(R_0, \theta)$$

$$(ii) \quad \epsilon \frac{\partial \Phi_d(R_0, \theta)}{\partial r} = \epsilon_0 \frac{\partial \Phi_f(R_0, \theta)}{\partial r}$$

$$(iii) \quad \Phi_f(r, \theta) \rightarrow -E_0 r \cos(\theta) , \text{ para } r \gg R_0$$

De la condición (iii) se obtiene que:

$$\Phi_d(r, \theta) = \sum_{k=1}^{\infty} A_k r^k P_k(\cos \theta)$$

$$\Phi_f(r, \theta) = -E_0 r \cos(\theta) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{B_k}{r^{(k+1)}} P_k(\cos \theta)$$

Aplicando la condición (i) se obtiene que:

Para $k = 1$

$$A_1 R_0 = -E_0 R_0 + \frac{B_1}{R_0^2}$$

Para $k \neq 1$

$$A_k R^k = \frac{B_k}{R_0^{(k+1)}}$$

Estos últimos resultados se obtienen recordando la condición de ortogonalidad de los polinomios de Legendre, que está dada como:

$$\int_{-1}^1 P_m(x) P_n(x) dx = \frac{2}{2n+1} \delta_{mn}$$

Aplicando la condición (ii) se obtiene que:

Para $k = 1$

$$\epsilon_r A_1 = -E_0 - \frac{2B_1}{R_0^3}$$

Para $k \neq 1$

$$\epsilon_r k A_k R_0^{(k-1)} = -\frac{(k+1)B_k}{R_0^{(k+2)}}$$

donde $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$

Entonces se obtienen dos sistemas de ecuaciones, correspondientes a $k = 1$ y $k \neq 1$. Los resultados obtenidos para cada condición se presentan a continuación.

Para $k = 1$:

$$B_1 = \frac{E_0 R_0^3 (\epsilon_r - 1)}{2 + \epsilon_r}$$

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

Para $k \neq 1$

$$A_k = 0 = B_k$$

Por tanto, el campo eléctrico dentro de la esfera, partiendo de la ecuación (A.1), se expresa como:

$$\vec{E}_d = -\nabla V_d = \frac{3}{\epsilon_r + 2} \vec{E}_0$$

Se observa que dentro de la esfera dieléctrica, el campo eléctrico es constante.

Por otro lado, el campo eléctrico fuera de la esfera, de igual manera partiendo de la ecuación (A.1), se expresa como:

$$\vec{E}_f = -\nabla V_f = E_0 \left(1 - \frac{2(\epsilon_r - 1)R_0^3}{(\epsilon_r + 2)r^3} \right) \cos(\theta) \hat{r} - E_0 \left(1 + \frac{(\epsilon_r - 1)R_0^3}{(\epsilon_r + 2)r^3} \right) \sin(\theta) \hat{\theta} \quad (\text{A.2})$$

Bibliografía

- [1] D. B. Tanner. Optical effects in solids. [5](#)
- [2] E. A. Coronado and G. C. Schatz. Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles: A geometrical probability approach. *J. Chem. Phys.*, 119:3926–3934, 2003. [10](#)
- [3] R. Diaz H.R., R. Esquivel Sirvent, and C. Noguez. Plasmonic response of nested nanoparticles with arbitrary geometry. *J. Phys. Chem. C*, 120:2349–2354, 2016. [10](#), [43](#), [58](#)
- [4] M. A. Garcia. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 44, 2011. [12](#), [18](#), [19](#)
- [5] C. Noguez. Optical properties of isolated and supported metal nanoparticles. *Optical Materials*, 27:1204–1211, 2005. [13](#), [18](#)
- [6] C. Noguez. Surface plasmons on metal nanoparticles: The influence of shape and physical environment. *J. Phys. Chem. C*, 111:3806–3819, 2007. [18](#), [58](#)
- [7] M. Pelton and G. Bryant. *Introduction to Metal-Nanoparticle Plasmonics*. John Wiley and Sons, Inc., and Science Wise Publishing, 2013. [21](#)
- [8] C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, and J. J. Storhoff. A dna-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials. *Nature*, 382:607–609, 1996. [21](#)

- [9] R. J. Macfarlane, B. Lee, M. R. Jones, N. Harris, G. C. Schatz, and C. A. Mirkin. Nanoparticle superlattice engineering with dna. *Science*, 334:204–208, 2011. [21](#), [22](#), [23](#)
- [10] K. L. Young, M. B. Ross, M. G. Blaber, M. Rycenga, M. R. Jones, A. J. Senesi C. Zhang, B. Lee, G. C. Schatz, and C. A. Mirkin. Using dna to design plasmonic metamaterials with tunable optical properties. *Adv. Mater.*, 26:653–659, 2014. [22](#), [39](#)
- [11] M. B. Ross, C. A. Mirkin, and G. C. Schatz. Optical properties of one-, two-, and three-dimensional arrays of plasmonic nanostructures. *J. Phys. Chem. C*, 120:816–830, 2016. [22](#), [41](#)
- [12] T. C. Choy. *Effective Medium Theory*. Oxford University Press Inc., 1999. [33](#), [34](#), [41](#)
- [13] D. J. Griffiths. *Introduction to electrodynamics - Fourth Edition*. Pearson Education, 2013. [37](#)
- [14] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Electrodinamica de los Medios Continuos*. Editorial Reverte, 1981. [40](#)
- [15] S. Kirkpatrick and V. Shante. An introduction to percolation theory. *Advances in Physics*, 20, 85:325–357, 1971. [41](#)
- [16] S. Kirkpatrick. Classical transport in disordered media: Scaling and effective-medium theories. *Phy. Rev. Lett.*, 27, 25:1722–1725, 1971. [41](#)
- [17] U. Kreibig and M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer, 1995. [57](#)
- [18] A. A. Lazarides and G. C. Schatz. Dna-linked metal nanosphere materials: Structural basis for the optical properties. *J. Phys. Chem. B*, 104:460–467, 2000. [57](#)
- [19] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *J. Phys. Chem. B*, 107:668–677, 2003. [58](#)