



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

"EFECTO DE LA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA SOBRE NANO ESFERAS POROSAS DE ORO AISLADAS Y EN ARREGLO HEXAGONAL"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS
(FÍSICA)**

PRESENTA

ALEJANDRO RAMOS ROMERO

DIRECTORA DE TESIS

ANA LILIA GONZÁLEZ RONQUILLO

No. de CVU: 1192080

NOVIEMBRE DE 2025

©2025 - Alejandro Ramos Romero

Derechos Reservados

Agradecimientos

Agradezco a la SECIHTI por el otorgamiento de la beca de maestría (CVU: 1192080), la cual constituyó un soporte fundamental para la conclusión de mis estudios, así como por el apoyo brindado al proyecto CBF2023-2024-4032.

Al Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas”, le agradezco por abrirme las puertas al programa de Maestría en Ciencias Físicas y por el respaldo otorgado para participar en diversos eventos académicos durante mi formación.

Quiero agradecer especialmente a la Dra. Ana Lilia por su confianza y apoyo durante el tiempo que hemos trabajado juntos. Ha sido un pilar en mi desarrollo académico, profesional y personal.

Extiendo mi agradecimiento al Dr. Juan F. Rivas, al Dr. Rutilo Silva y al Dr. Valentín García, por dedicarle el tiempo a la revisión de esta tesis y por sus preguntas, las cuales enriquecieron la investigación.

Agradezco a mi familia por creer en mi incluso cuando yo no lo hacía y por acompañarme en los momentos de estrés durante la maestría. En especial a mi madre y a mi hermana, quienes alimentaron mi cuerpo y mi espíritu cuando yo no tenía con qué hacerlo.

A mis amigos de maestría “Los 4 Fantásticos”, con quienes pasé los mejores y peores momentos en estos dos años. Su confianza, su apoyo, los chistes y las pláticas fueron esenciales para concluir exitosamente las materias y esta tesis.

Finalmente agradezco a mi novia, quien me motivó en primer lugar a estudiar la maestría y siempre estuvo ahí. Por sus regañones, necesarios para seguir creciendo. Por soportarme, cuando ni yo mismo podía hacerlo. Y por el amor incondicional.

Dedicado a las tres mujeres de mi vida:

*A mi madre, por dármela; a mi hermana, quien me enseñó a vivirla; y a mi
novia, la razón de ella*

Efecto de la radiación electromagnética sobre nano esferas porosas de oro aisladas y en arreglo hexagonal

Resumen

Las nanopartículas de oro porosas (PGNs) son de gran interés debido a sus numerosas aplicaciones en ciencia y tecnología. Por ejemplo, se les ha utilizado como sustratos para detectar moléculas contaminantes, pesticidas y tintes, aprovechando el mejoramiento de la señal Raman en la superficie. En esta investigación se estudiaron las propiedades ópticas de PGNs esféricas (SPGNs) de radio 100 nm, con distribución uniforme de poros de forma paraboloidal usando el método numérico de aproximación de dipolos discretos. Se analizan dos casos: uno en el que el material dentro de los poros coincide con el del medio circundante, y otro en el que difieren. La relación entre la extinción óptica y la profundidad de los poros revela un aumento en la absorción y una disminución en el esparcimiento con el incremento de la porosidad. Además, los cálculos numéricos indican que la presión por radiación sobre las SPGNs aumenta con la porosidad. Por otro lado, mostramos que las partículas sólidas tienden a esparcir más luz que las SPGNs. Asimismo, se muestra una mejora de la intensidad del campo eléctrico, atribuida al confinamiento del campo dentro de los poros. El estudio también abarca un arreglo periódico hexagonal de SPGNs. Se encontró que, para un parámetro de red de cinco veces el radio, aparece una resonancia asociada a un modo plasmónico colectivo de las SPGNs y otra al efecto plasmónico individual. Cuando las partículas se encuentran en contacto o casi en contacto, se observa un fuerte acoplamiento entre los plasmones de las partículas y se evidencia que la reflexión y absorción dominan la interacción con la radiación incidente.

Effect of Electromagnetic Radiation on Isolated and Hexagonal Array of Porous Gold Nanospheres

Abstract

Porous gold nanoparticles (PGNs) are of great interest due to their numerous applications in science and technology. For instance, they have been used as substrates for detecting contaminant molecules, pesticides, and dyes by taking advantage of the surface-enhanced Raman signal. In this work, we study the optical properties of spherical porous gold nanoparticles (SPGNs) with a radius of 100 nm and a uniform distribution of paraboloidal pores, using the discrete dipole approximation (DDA) method. Two cases are analyzed: one in which the material inside the pores matches that of the surrounding medium, and another in which they differ. The relationship between optical extinction and pore depth reveals an increase in absorption and a decrease in scattering as porosity increases. Moreover, numerical calculations indicate that the radiation pressure on SPGNs rises with porosity. On the other hand, we show that solid particles tend to scatter more light than SPGNs. An enhancement of the electric field intensity is also observed, attributed to field confinement within the pores. The study also includes a hexagonal periodic array of SPGNs. It was found that, for a lattice parameter five times the particle radius, one resonance is associated with a collective plasmonic mode of the SPGNs, while another corresponds to the individual plasmonic effect. When the particles are in contact or nearly touching, a strong coupling between their plasmons is observed, and reflection and absorption are found to dominate the interaction with the incident radiation.

Participación en eventos

- Póster NUMERICAL STUDY OF THE OPTICAL PROPERTIES OF SPHERICAL POROUS GOLD NANOPARTICLES, Alejandro Ramos Romero, Ana Lilia González Ronquillo, 33rd International Material Research Congress, Cancún, México (17 al 21 de agosto 2025).
- Póster PROPIEDADES ÓPTICAS DE NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS POROSAS DE ORO: UN ESTUDIO NUMÉRICO, Alejandro Ramos Romero, Ana Lilia González Ronquillo, LXVII Congreso Nacional de Física, Toluca, México (12 al 17 de octubre 2025).
- LUZ ABSORBIDA Y DISPERSADA POR NANOPARTÍCULAS DE ORO: EL EFECTO DE LA POROSIDAD, Ana Lilia González Ronquillo, Alejandro Ramos Romero, VI CONGRESO DE INVESTIGADORAS DEL SNII Y DE IBEROÁMERICA “HUMANIZAR LA INVESTIGACIÓN EN BENEFICIO DE LA SOCIEDAD”, Tamaulipas, México (13 al 15 de noviembre 2025). Trabajo aceptado.

Productos de divulgación

- Artículo de divulgación titulado “LUZ ABSORBIDA Y DISPERSADA POR NANOPARTÍCULAS DE ORO: EL EFECTO DE LA POROSIDAD”, enviado para revisión a la revista “HISTORIA DE FENGACOS” con ISSN: 3061-7340.

Contenido

1	Antecedentes de NPs porosas de Au aisladas y en arreglo periódico	1
2	Fundamentos: extinción de una onda electromagnética polarizada	16
2.1	Polarización de una onda plana electromagnética	16
2.2	Esparcimiento, absorción y extinción de la luz	21
2.3	Presión por radiación	30
2.4	Aproximación de dipolo discreto	33
3	Modelado de NPs de Au porosas aisladas y en arreglo hexagonal	44
3.1	DDSCAT	44
3.2	Soluciones a la Extinción de una partícula	46
3.3	Modelo de nanopartícula esférica porosa	50
3.4	Modelado del arreglo hexagonal de nanopartículas porosas	60
3.5	Función dieléctrica del Au	62
4	Resultados	68
4.1	Nanopartícula esférica porosa de oro aislada	69
4.1.1	Eficiencias ópticas de una SPGN	69
4.1.2	Presión por radiación sobre una SPGN	79
4.1.3	Campo eléctrico y puntos calientes	83
4.2	SPGNs en un arreglo periódico hexagonal	90
4.2.1	Eficiencias ópticas de la celda unitaria	91
4.2.2	Campo eléctrico de la celda unitaria	95
4.2.3	Eficiencias ópticas del arreglo periódico	99
4.2.4	Reflexión, Transmisión y absorción del arreglo periódico	104
4.2.5	Campo eléctrico del arreglo periódico	108
5	Conclusiones	115
A	Ordenes de difracción permitidos	119
B	Teoría de Mie	125
C	Maxwell-Garnet	128

D Elemento M_{11} de la matriz de Mueller de una SPGN	131
Bibliografía	136

Capítulo 1

Antecedentes de NPs porosas de Au aisladas y en arreglo periódico

Durante varias décadas, el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con partículas ha sido de gran interés, especialmente en la descripción de la extinción de la luz [1]. En particular, las nanopartículas (NPs) metálicas han sido objeto principal de estudio debido a sus propiedades plasmónicas, especialmente aquellas compuestas de metales nobles como el cobre, la plata y el oro. Se ha observado que la respuesta óptica depende del tamaño, la forma, composición y el medio exterior [2, 3]. En años más recientes, se ha logrado sintetizar PGNs, lo cual ha abierto una posibilidad a nuevas aplicaciones. La síntesis ha permitido controlar el tamaño de las partículas y el porcentaje de porosidad, no así la forma de los poros ni su distribución.

Un método de síntesis conocido como "de un paso", consiste en usar ácido cloroáurico (HAuCl_4) como precursor. Un ejemplo es el trabajo de Pedireddy et al. [4], ellos usaron HAuCl_4 como precursor, hidroquinona como agente reductor y polivinilpirrolidona (PVP) como surfactante en presencia de iones Ag^+ . El producto que obtuvieron son PGNs esféricas con superficie muy rugosa, además de ligamentos curvados interconectados, véase la Figura 1.1 a). Ellos lograron controlar el tamaño variando la concentración del agente reductor, así obtuvieron partículas de tamaños promedio entre 150 nm y 550 nm. También investigaron la estructura interna de las PGNs mostrando que en su interior son huecas. Además, en el estudio de la composición se observa que el oro es predominante en un 99% mientras que

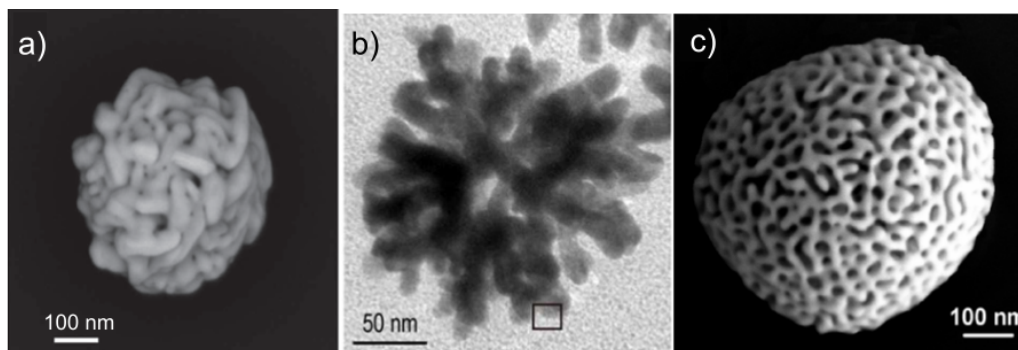


Figura 1.1: Imágenes obtenidas con microscopía electrónica de barrido (SEM) de nanopartículas porosas de oro (PGNs) obtenidas con distintos métodos de síntesis. a) PGN de 450 nm de diámetro obtenida con el método de un paso, b) PGN tipo ramas de 200 nm y c) PGN de 300 nm de diámetro obtenida con el método de dos pasos. Imágenes tomadas de [4], [6] y [7], respectivamente, bajo licencia Creative Commons CC BY 4.0.

hay plata residual a un 1%.

Un ejemplo adicional del método “de un paso”, es el trabajo realizado por Ihsan y colaboradores [5]. Ellos lograron la síntesis de PGNs reduciendo una sal de oro, usando aminoantipirina y adicionando PVP. Consiguieron partículas huecas porosas en forma de copa y también en forma de esferas, de tamaños entre 70 nm y 80 nm. Mostraron que sometiendo a las PGNs sintetizadas a irradiación de microondas es posible obtener estructuras más compactas, ya que se observó una disminución de tamaño después de la aplicación de esta radiación. En la Figura 1.2 se muestra el espectro de absorción UV-vis que obtuvieron [5]. Del lado izquierdo se muestra el espectro para nanocopas de oro antes y después de la irradiación de microondas. Del lado derecho el espectro de nanoesferas porosas de oro (SPGNs) antes y después de la irradiación de microondas. Se observa que, cuando se irradia con microondas las partículas, el máximo de la absorción se corre hacia el azul. Este corrimiento se debe a una disminución en el tamaño de las partículas y de los poros.

Otro método de síntesis es el propuesto por Hu et al. [6], donde emplearon una rápida nucleación y crecimiento del oro en un nanocrystal de PbS, después degradaron el PbS con HCl durante el crecimiento de oro, como resultado obtuvieron partículas de oro porosas. A través de imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) determinaron que el tamaño promedio de las PGNs es de 168 ± 9 nm. Observaron que la formación de estas partículas produce “ramas”, como una especie de arbusto, véase la Figura 1.1 b).

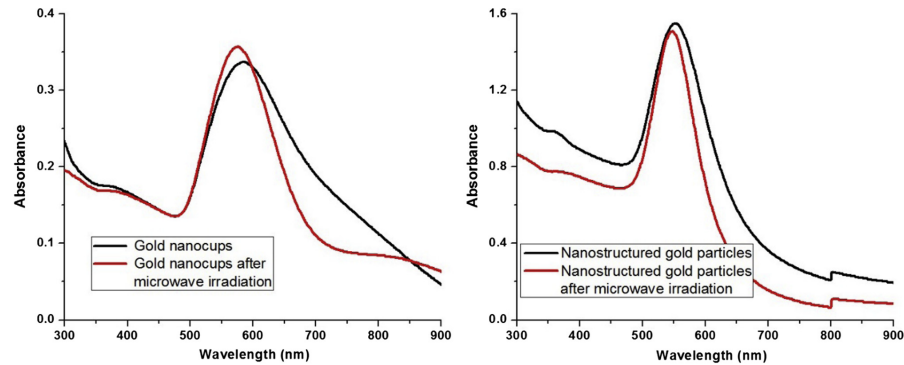


Figura 1.2: Espectros de absorción UV-visible de nanocapas de oro (izquierda) y nanoesferas porosas de oro (derecha) antes y después de la irradiación por microondas. Imagen tomada del artículo [5]. Reproducida de Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 446, A. Ihsan et al., “From porous gold nanocups to porous nanospheres and solid particles – A new synthetic approach”, pp. 59–66, Copyright (2015), con permiso de Elsevier.

Adicionalmente midieron el espectro de extinción de las PGNs, mostrando dos picos, uno principal en 690 nm y otro más débil en 446 nm, véase la Figura 1.3 c). También obtuvieron el espectro de esparcimiento de 20 partículas sintetizadas con porosidad distinta y tamaños ligeramente diferentes, mostrando que en el esparcimiento hay dos picos de intensidades comparables, el primero en 451 ± 6 nm y el segundo en 686 ± 14 , véase la Figura 1.3 a). Sumado a esto usaron Diferencias Finitas en el Dominio del Tiempo (FDTD) para simular las PGNs, con resultados de los espectros muy similares a los experimentales, ver Figura 1.3 a). A su vez, simularon el campo cercano, mostrando que dada la forma de las ramas, el campo es muy intenso no solo en la superficie de la PGN sino dentro de la misma.

Además de los métodos anteriormente descritos, otro método muy empleado es el método conocido como “de dos pasos”. Consiste en depositar sobre un sustrato una película de oro y luego una película de plata, la película de plata es de mayor grosor que la de oro. Después se hace un *cocimiento* para formar nanopartículas de aleación oro-plata. Finalmente se degrada la plata con una solución de ácido nítrico (HNO_3) dando como resultado nanopartículas porosas de oro. Este método ha sido usado por distintos grupos de investigación. Por ejemplo, Kosinova et al 2017. [7] usaron una película de oro de 8 nm de espesor y una película de plata de 20 nm depositado sobre un sustrato de SiO_2/Si , hicieron un cocido a 900°C y obtuvieron PGNs de forma esférica con diámetro promedio de 300 nm y poros con tamaños promedio de 20 nm, véase la Figura 1.1 c). Además, realizaron un

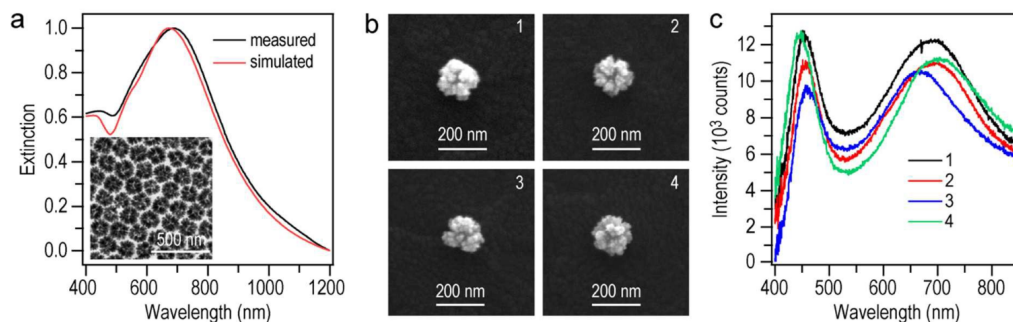


Figura 1.3: Propiedades plasmónicas de las nanopartículas porosas coloidales de Au. (a) Espectros experimentales y simulados de extinción. El recuadro insertado es la imagen MET. (b) Imágenes SEM de cuatro nanopartículas porosas individuales. (c) Espectros de dispersión de las cuatro nanopartículas. Imagen tomada del artículo [6]. Licencia Pendiente

segundo recocido a las PGNs y compararon los espectros de absorción antes y después del segundo recocido. Para las partículas con un solo recocido observaron tres picos, dos en la región visible y uno en el infrarrojo cercano. El primer pico lo asociaron a las transiciones del oro, el segundo a la excitación del plasmón en las PGNs y el tercero lo atribuyeron a modos de oscilación del plasmón en los ligamentos a nanoescala. En el segundo recocido, se varió la temperatura desde 350°C a 900°C . El pico en el infrarrojo cercano se ve disminuido e incrementa la intensidad de la absorción en la región del visible, véase la Figura 1.4. Esto se debe a que al incrementar la temperatura del recocido los poros se cierran y disminuyen su tamaño. En 2016, Kosinova y colaboradores reportaron SPGNs sintetizadas también con el método de dos pasos, con diámetros en el rango de 100 nm a 500 nm y poros de 10 nm a 35 nm [8].

Juhasz y colaboradores se apoyaron del método de dos pasos para obtener PGNs libres de soporte [9]. Ellos propusieron degradar la plata con fluoruro de hidrógeno que, en un mismo paso, también degrada el sustrato y permite remover las PGNs de éste. Los tamaños que consiguieron fueron de alrededor de 350 nm de diámetro. Luego, centrifugaron las PGNs para tenerlas libres de soporte, este proceso favoreció la aglomeración de las PGNs. Midieron el espectro de extinción de sus partículas y observaron que el pico del plasmón dipolar se encuentra en 1450 nm, véase la Figura 1.5.

Diversos estudios numéricos se han llevado a cabo para la descripción de las

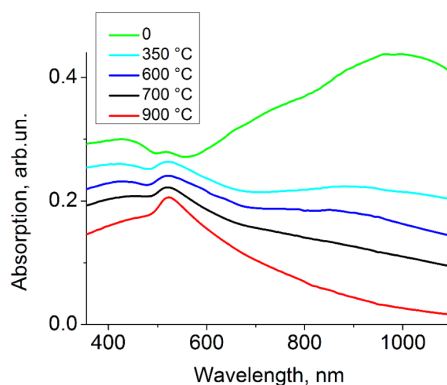


Figura 1.4: Espectros de absorción de PGNs antes y después de los tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. El espectro verde corresponden a las muestras antes del recocido. Imagen tomada de [7]. Reproducida de Acta Materialia, Vol. 127, A. Kosinova et al., “Tuning the nanoscale morphology and optical properties of porous gold nanoparticles by surface passivation and annealing”, pp. 108–116, Copyright (2017), con permiso de Elsevier. Licencia No. 6162120709986.

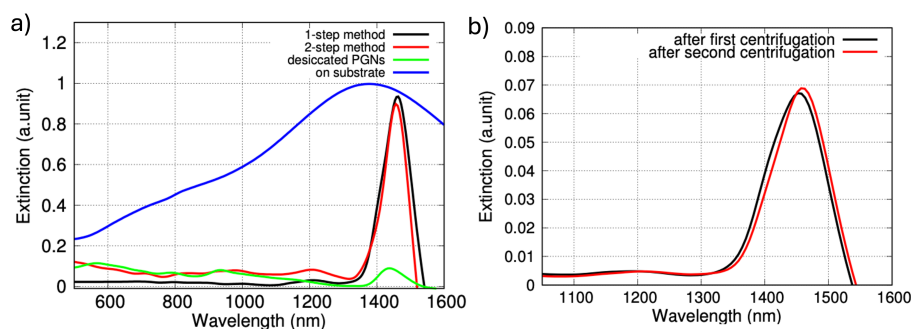


Figura 1.5: a) Espectros de extinción calculados de SPGNs: espectros de absorción óptica de PGNs soportadas en sustrato de zafiro y PGNs libres de soporte suspendidas en agua o desecadas en zafiro. (Líneas negras y rojas: espectros de los PGNs sin apoyo en agua preparadas por los métodos de separación de un paso y dos pasos, respectivamente. Línea verde: espectro de PGNs sin apoyo desecadas en zafiro. Línea azul: espectro de referencia de PGNs con apoyo en zafiro). b) Espectros de absorción óptica de PGNs libres de soporte preparadas mediante el método del desprendimiento en una etapa a partir de partículas soportadas sobre CaF_2 . Espectros registrados después de la primera y segunda centrifugación. Los dos espectros se superponen. Imágenes tomadas de [9]. Licencia: Creative Commons Attribution (CC BY).

propiedades ópticas de las PGNs. Hornyak y colaboradores usaron la teoría de medio efectivo para describir la absorbancia de PGNs. Realizaron una comparación entre los espectros medidos de manera experimental y usando la teoría de medio efectivo para partículas de

distintos tamaños. Observaron que los anchos de las bandas experimentales son mayores que los simulados. Además, los espectros que obtuvieron usando la teoría de medio efectivo presentaron un corrimiento hacia el azul en la posición de la resonancia de plasmón respecto a los experimentales para partículas de tamaños de 52 nm y 32 nm. Para partículas de diámetro 16 nm, el espectro experimental y el espectro de la teoría de medio efectivo son totalmente concordantes. De esta manera, mostraron que la teoría de medio efectivo resulta precisa para partículas pequeñas, pero pierde precisión al incrementar el tamaño de éstas [10].

Otro estudio realizado con teoría de medio efectivo es el reportado por Zhao et al. [11]. En éste se analizaron las propiedades ópticas a través del espectro de extinción de PGNs tipo disco de diámetro 300 nm, 400 nm y 500 nm con altura 75 nm. Realizaron una comparación entre los resultados medidos de manera experimental y simulación usando medio efectivo. Observaron diferencias en la posición de la resonancia de los modos multipolares plasmónicos. Además, un corrimiento hacia el rojo de la posición de la resonancia dipolar usando teoría de medio efectivo respecto a los resultados experimentales.

Métodos numéricos como FDTD se han usado con bastante éxito en la simulación de PGNs. Rao y colaboradores [12] usaron este método para estudiar las propiedades ópticas de PGNs. Su modelo consistió en nanopartículas porosas esféricas con poros tipo esferas distribuidos aleatoriamente. Los poros se llenaron de aire. Los tamaños que utilizaron son de 54, 130, 233 y 393 nm, con porosidad del 66 %. El diámetro de los poros los fijaron en 20 nm. Reportaron que el plasmón tipo dipolar y cuadrupolar se corre hacia el rojo con el incremento en el tamaño de la partícula. Además, para las partículas de 393 nm observaron una resonancia correspondiente al plasmón octupolar. Sin embargo, los modos cuadrupolares y octupolares no fueron visibles en las mediciones experimentales para las partículas de menor tamaño. Los espectros calculados para una PGN de 130 nm mostraron que cuando aumenta el porcentaje de porosidad, la posición del plasmon de resonancia dipolar se corre hacia el rojo y la del cuadrupolar se mantiene, véase la Figura 1.7 (a), (b) y (c). Mientras que, para una PGN de mayor tamaño, 393 nm, cuya porosidad aumenta, ambos modos se corren hacia el rojo, con la particularidad de que el modo cuadrupolar deja de ser dominante y el dipolar se vuelve más intenso, véase la Figura 1.7 (d), (e) y (f).

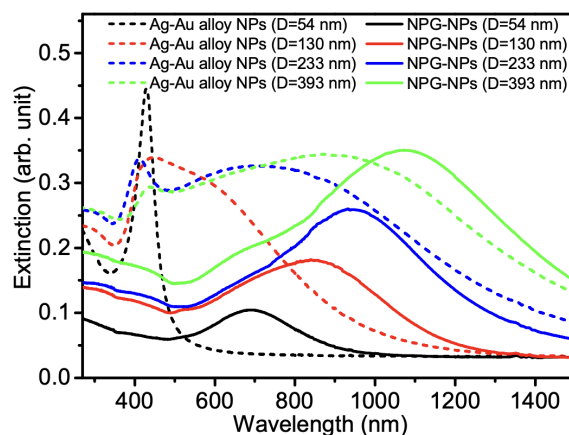


Figura 1.6: Espectros de extinción UV-vis-NIR de la aleación Ag-Au NPs (líneas discontinuas) y los correspondientes NPG-NPs (líneas sólidas) con diferentes tamaños medios de partículas. Imagen tomada de [12]. Reproducida con permiso de ACS Applied Materials Interfaces, 2017, 9 (7), 6273–6281. Copyright 2017 American Chemical Society.

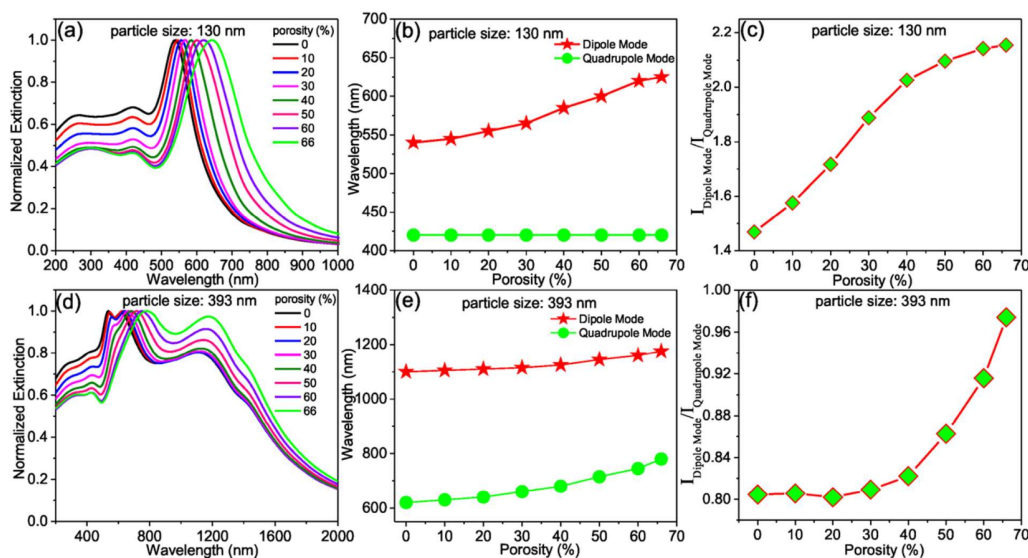


Figura 1.7: Espectros de extinción calculados de NPG-NPs esféricos: (a) $D = 130$ nm y (d) $D = 393$ nm de varias porosidades volumétricas. (b y e) Relación entre la longitud de onda del pico del plasmón y la porosidad volumétrica de los NPG-NPs. (c y f) La relación de intensidad del modo dipolo y el modo cuadrupolo, representada en función de la porosidad volumétrica. El tamaño de los poros se fija a 20 nm. Las porosidades de volumen son 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60% y 66%, respectivamente. Imagen tomada de [12]. Reproducida con permiso de ACS Applied Materials Interfaces, 2017, 9 (7), 6273–6281. Copyright 2017 American Chemical Society.

En lo adicional, en esta tesis se propone la aproximación de dipolo discreto (DDA) como un método numérico alternativo para comprender las propiedades ópticas de las PGNs. Sin embargo, esta no es la primera vez que se utiliza con este fin. Lumme & Rahola [13] son pioneros en usar DDA en el estudio de partículas porosas y agregadas. Ellos modelaron una partícula pseudo esférica porosa, eliminando aleatoriamente dipolos de ésta. También, realizaron agregados de partículas esféricas para crear una sola partícula. Mostraron que el modelo de partícula porosa y partículas agregadas porosas presentan el mismo comportamiento que las observaciones realizadas en objetos compuesto de polvo cósmico, incluida la polarización negativa. Además, compararon el uso de DDA con teoría de Mie, concluyendo que los resultados obtenidos coinciden.

Otro trabajo donde DDA es clave es de Mukai et al. [14], en éste se estudió la presión por radiación sobre partículas porosas, se propuso usar una conexión entre la teoría de Mie y las teorías de medio efectivo y usan DDA como teoría de comparación base para determinar la precisión de su propuesta. Concluyeron que la porosidad de la partícula está relacionada directamente con la presión. Para partículas de poca porosidad la presión es débil comparada con la fuerza gravitacional. Por otro lado, partículas muy porosas tienden a saturar el valor de la presión, esto debido a que la contribución a la presión se vuelve independiente del tamaño y su valor se obtiene de la suma de los constituyentes de la partícula.

Zubko et al. [15] también utilizaron DDA para modelar polvo cósmico y aerosoles con partículas de formas irregulares, las cuales se asemejan a partículas porosas. Calcularon la intensidad de la luz y el grado de polarización en función del ángulo de esparcimiento y el parámetro de tamaño. Más recientemente Yao et al., [16] hicieron un estudio de los índices de polarización (los parámetros de Stokes) usaron un modelo de SPGN de $5 \mu\text{m}$, para modelar partículas reales. Sus resultados permitieron entender que los índices dependen del tamaño del poro y de la porosidad para ciertos ángulos, además proponen un método cuantitativo de inversión para determinar el tamaño del poro y la porosidad, sin embargo esto aun está en desarrollo.

Uno de los efectos más interesantes de las nanopartículas metálicas es que al ser irradiadas con una onda electromagnética, éstas pueden entrar en resonancia. Los electrones de conducción de la partícula, oscilan de tal forma que generan un campo electromagnético

armónico de la misma frecuencia que la de la radiación incidente. A este fenómeno se le conoce como resonancia de plasmón de superficie localizado (LSPR). Para partículas compuestas de oro, esta resonancia se encuentra en frecuencias del visible.

La LSPR depende del tamaño, la forma, la composición de la partícula y el medio que la rodea [3]. Una aproximación del comportamiento del campo dentro y fuera de una partícula es la cuasi-estática. Ésta consiste en considerar las dimensiones de la partícula mucho más pequeñas que la longitud de onda de la radiación incidente, $d \ll \lambda$ con d las dimensiones de la partícula. Esto quiere decir que la fase del campo electromagnético armónico oscilante es prácticamente constante sobre el volumen de la partícula y por lo tanto se puede calcular la distribución espacial del campo asumiendo el problema simplificado de una partícula en un campo electrostático. Después se agrega la dependencia armónica temporal.

La solución de la aproximación cuasiestática, ya bien conocida, es considerar una partícula de geometría esférica, con radio a localizado en un origen de coordenadas. Sobre ella incide un campo eléctrico tal que $\vec{E} = E_0 \hat{e}_z$, la elección de la dirección de incidencia permite aprovechar la simetría azimutal del problema. Se considera un medio circundante no absorbente con constante dieléctrica ε_m y la respuesta dieléctrica de la esfera está descrita por la función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$. La solución está bien desarrollada en [17], donde se encuentra que el campo interno y externo son

$$\vec{E}_{in} = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \vec{E}_0, \quad (1.1)$$

$$\vec{E}_{out} = \vec{E}_0 + \frac{3\hat{n}(\hat{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m} \frac{1}{r^3}, \quad (1.2)$$

respectivamente. La polarizabilidad de la esfera, la cual se define con $\vec{p} = \varepsilon_0\varepsilon_m\alpha\vec{E}_0$, se encuentra que es

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m}. \quad (1.3)$$

Tanto el campo eléctrico interno como la polarizabilidad muestran un comportamiento de resonancia cuando $|\varepsilon + 2\varepsilon_m|$ encuentra un valor mínimo. Esto significa que la parte real de la función dieléctrica debe ser negativa para garantizar la apropiada relación de fase entre el campo y la polarización del metal. Solo para el caso especial donde $\varepsilon_2(\omega)$, la parte imaginaria, sea pequeña, la frecuencia de resonancia puede establecerse en la relación

$$\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m. \quad (1.4)$$

La aproximación cuasi-estática puede aplicarse en una gran cantidad de casos y funciona para partículas cuasi-esféricas de diámetros menores a 100 nm [18]. Sin embargo, para partículas esféricas de mayor tamaño no solamente se observa un modo de plasmón dipolar sino también un modo cuadrupolar e incluso un octupolar. Además, la forma de la partícula influye en la posición de la LSPR y los modos, tal como se muestra en el trabajo de Mustafa et al. [2]. Ellos determinaron de manera experimental la LSPR para nano-esferas, nano-varillas y octaedros de oro.

En los ensambles periódicos de partículas hay modificaciones a las resonancias de plasmón y los modos respecto a las partículas aisladas. Estas modificaciones ocurren debido a las interacciones entre las partículas. Si tenemos un arreglo de partículas con D el espaciamiento entre ellas y asumiendo que el tamaño de las partículas es lo suficientemente pequeño para que el campo que producen sean del tipo dipolar, entonces podemos entrar en dos regímenes. Para partículas muy cercanas entre sí, es decir $D \ll \lambda$, se encuentran en la región de campo cercano entre ellas, entonces el campo depende como r^{-3} principalmente y el arreglo de partículas puede describirse como un arreglo de dipolos interactuando entre ellos. Por otro lado, a distancias de separación largas, pueden encontrarse en la zona de campo lejano, en tal caso la dependencia del campo va como d^{-1} y es posible entonces que el arreglo de partículas actúe como una rejilla de difracción. En la investigación de Chu et al. [19] midieron la posición de la LSPR de un arreglo cuadrado de discos de oro variando el parámetro de red, observaron modificaciones en el acoplamiento de las partículas debido a la distancia así como un modo de difracción debido a la red. Complementaron su investigación con simulaciones en FDTD con resultados que empatan bien entre teoría y experimento. Otro trabajo donde se analizaron de manera experimental el efecto del acoplamiento y modos de la red es el de Félidj et al. [20] donde mostraron un cambio en el espectro de extinción debido a la intensificación del modo de la red de un arreglo de nano-varillas de oro.

Debido a las propiedades ópticas y de biocompatibilidad de las partículas de oro, se han propuesto y desarrollado diversas aplicaciones en las que las PGNs prueban ser eficientes. Una de estas aplicaciones es en la dispersión Ramman mejorada en la superficie (Surface-Enhanced Ramman Scattering (SERS)), donde se necesita de partículas metálicas con un gran efecto plasmónico, el cual propicia una gran cantidad de puntos calientes en la

superficie de éstas, donde el campo eléctrico se intensifica y mejora la detección molecular. Las PGNs son ideales para SERS ya que su superficie es mayor que la de las esferas sólidas, propiciando una mayor cantidad de puntos calientes. Hu y colaboradores [6] compararon el mejoramiento del efecto SERS para la detección de cristal violeta usando partículas de oro sólidas y usando PGNs. Mostraron que el uso de PGNs intensifica el espectro Ramman y por lo tanto permite la detección a menor concentración. También Song et al. [22] usaron una película de PGNs para la detección de dyfonate, que es un pesticida que puede inducir problemas de salud en el ser humano. Probaron que incluso a bajas concentraciones ($0.001 \mu\text{g ml}^{-1}$), éste puede ser detectado.

En la industria química también se han aplicado las PGNs. Por ejemplo, en el trabajo de Guo et al. [23] las usaron para la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol. Compararon el efecto catalítico de las PGNs con partículas de plata y oro. Comprobaron que debido a una mayor superficie activa, las PGNs tiene mayor efecto catalítico además que tienen alta estabilidad y re-usabilidad después de un mes y 6 ciclos respectivamente. Otra aplicación fue investigada por Wan et al. [24] para su uso en electrocatálisis en la reducción de oxígeno. Ellos compararon el efecto de electrocatálisis de partículas sólidas de oro, películas porosas de oro y PGNs. Verificaron que las PGNs tienen un mejor efecto, sobre todo aquellas donde los poros están interconectados lo que les permite una mejor transferencia de masa.

Las PGNs también tiene aplicación en la industria de la salud y farmacéutica. En el trabajo de Kim y colaboradores [25] compararon el efecto antiviral de nanopartículas esféricas de oro sólidas y PGNs del mismo diámetro en el tratamiento contra el virus de la influenza A y sus variantes H1N1, H3N2 y H9N2. Observaron que las PGNs tiene un mayor efecto antiviral frente a las tres variantes debido a que su superficie rugosa permite una mayor área de interacción con la célula MDCK, además de tener baja toxicidad permitiendo una gran supervivencia de estas células. También compararon con un tratamiento usual contra el virus, el TCEP mostrando que el efecto antiviral de las PGNs es similar.

Por otro lado, se han sintetizado arreglos periódicos unidimensionales y bidimensionales de NPs metálicas. Las propiedades ópticas de estos arreglos periódicos han sido estudiadas [19–21]. Los resultados muestran un campo más intenso comparado con

las partículas aisladas. Además, estos arreglos presentan efectos de difracción de la red. También, se ha conseguido sintetizar un arreglo periódico hexagonal de PGNs con propiedades hidrofóbicas, lo cual permitió una mejor utilidad en el mejoramiento del efecto SERS. Kong y colaboradores, [26] reportaron la síntesis de este arreglo hexagonal de nanopartículas porosas de aleación Au-Ag y sus propiedades en SERS.

El método de síntesis que emplearon es el siguiente. Primero, depositaron una monocapa de un arreglo de cristales coloidales de poliestireno (PS) con periodicidad 500 nm preparado con una interface gas-líquido autoensamblado. Luego, sobre el PS depositaron una película de oro usando sputtering por 60 s. Para crear el arreglo periódico de nanopartículas de oro hicieron un recocido a diferentes temperaturas durante 2.5 horas. La temperatura que usaron para obtener partículas cuasi-esféricas con distribución uniforme de tamaños y con un arreglo regular y ordenado es de 1000° C. Después, depositaron una película de plata en la superficie de las nanopartículas de oro. El tiempo de deposición afecta directamente en el tamaño de la aleación, si se exceden los 180 s ocurre aglomeración y se pierde el arreglo periódico, así que no excedieron los 150 s. Para completar la aleación realizaron un segundo recocido. Finalmente, para obtener las nanopartículas porosas, sometieron a un tratamiento químico con una solución al 50 % de HNO_3 . Dependiendo del tiempo de deposición de la plata se obtienen o no partículas porosas. Por ejemplo, para 60 s de deposición no consiguieron tener poros. A 90 s apreciaron claramente una estructura porosa, cuyos poros rondan el tamaño de 10 nm. Este tamaño de poros asegura tener una gran cantidad de puntos calientes, además propician la adsorción de las moléculas objetivo. La deposición que realizaron de 120 s a 150 s mostró que la estructura porosa se conserva, pero los poros exceden el tamaño de 10 nm. En la Figura 1.8 se muestra el proceso de síntesis del arreglo hexagonal de nanopartículas porosas de aleación Au-Ag. En la Figura 1.9 están las imágenes SEM del arreglo hexagonal de PGNs. Adicionalmente, realizaron un paso final que consiste en depositar una última capa de oro sin afectar la estructura porosa. Esto hizo que el arreglo pase de ser hidrofílico a hidrofóbico. Con esto lograron transportar de manera más eficiente las muestras objetivo para su detección.

El arreglo hexagonal de nanopartículas porosas de aleación Au-Ag fue utilizado como un sustrato de SERS para detección de 4-ATP. En la Figura 1.10 **a**, se muestra el espectro SERS para distintas concentraciones. En la Figura 1.10 **b** la calibración lineal entre la intensidad Raman medida en el pico estándar a 1073 cm^{-1} y la concentración

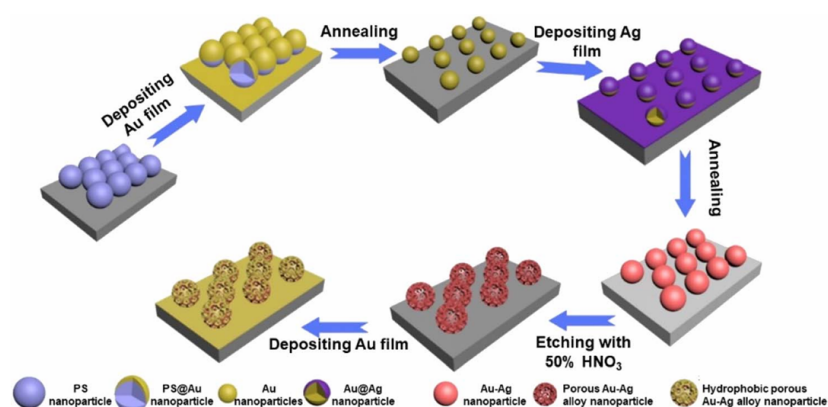


Figura 1.8: Diagrama de preparación de un arreglo de nanopartículas porosas de aleación Au-Ag con una superficie hidrofóbica. Reproducido de Kong et al., RSC Advances, 2023, 13, 36181, con licencia CC BY-NC 3.0 [26].

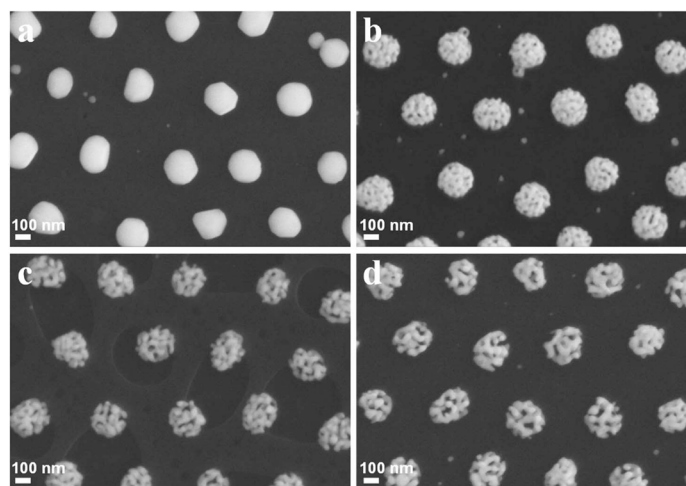


Figura 1.9: Imágenes SEM de un arreglo de nanopartículas ordenadas obtenidas con diferentes tiempos de deposición de Ag: (a) 60 s, (b) 90 s, (c) 120 s, (d) 150 s. Reproducido de Kong et al., RSC Advances, 2023, 13, 36181, con licencia CC BY-NC 3.0 [26].

de 4-ATP. Se nota que el límite de detección es de 4×10^{-9} M. Esto muestra que el arreglo hexagonal de nanopartículas porosas debido a la presencia de un número grande de poros fue adecuado para la detección de moléculas 4-ATP.

Con base en la revisión bibliográfica, nos planteamos como objetivo principal ex-

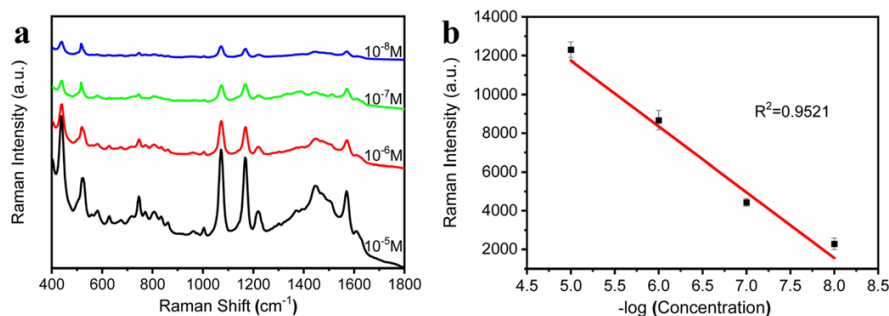


Figura 1.10: (a) Espectro SERS de 4-ATP con diferentes concentraciones usando un arreglo ordenado de nanopartículas porosas de aleación Au-Ag después de depositar la película de Au como sustrato SERS; (b) gráfico de la calibración lineal entre la intensidad del espectro Raman medido en el pico estándar (1073cm^{-1}) y las concentraciones de 4-ATP. Reproducido de Kong et al., RSC Advances, 2023, 13, 36181, con licencia CC BY-NC 3.0 [26].

plorar y entender el efecto que la radiación electromagnética tiene sobre una nanopartícula esférica porosa de oro, tanto en forma aislada como en un arreglo periódico bidimensional. Para lograrlo hemos calculado las eficiencias ópticas, presión por radiación y campo cercano considerando variaciones en la profundidad de los poros, el material contenido en ellos y del medio circundante. Extendimos nuestro estudio a un arreglo bidimensional hexagonal de nanopartículas porosas.

Para calcular las propiedades ópticas de una nanopartícula porosa de oro, empleamos el método de aproximación de dipolos discretos (DDA) [27, 28], que consiste en representar la partícula mediante dipolos puntuales polarizables. La principal ventaja de este método es su flexibilidad para modelar estructuras complejas [13, 29, 30], como es el caso de una nanopartícula porosa. Además, hemos extendido el uso de DDA a arreglos periódicos [31], para calcular la reflexión, transmisión y absorción del sistema.

La tesis se estructura de la siguiente manera. En el capítulo 2 se presenta el planteamiento general del esparcimiento por una partícula, tema abordado en profundidad en [1]. El propósito del capítulo es proporcionar el marco teórico en el que se sustenta esta investigación. En el capítulo 3 se describe la metodología para modelar una nanopartícula esférica porosa de oro (SPGN), propuesto para su análisis y un arreglo periódico hexagonal compuesto de SPGNs. En el capítulo 4 se exponen y analizan los resultados obtenidos para

una SPGN, modificando la porosidad de éstas, así como el material en el interior de los poros y el medio circundante. Éste concluye con el análisis de un arreglo periódico hexagonal de SPGNs, considerando variaciones en el parámetro de red y la porosidad. Por último, en el capítulo 5 se exponen las conclusiones de esta investigación.

Capítulo 2

Fundamentos: extinción de una onda electromagnética polarizada

2.1 Polarización de una onda plana electromagnética

Como punto de partida, resulta imprescindible comprender las propiedades de las ondas electromagnéticas, entendidas como perturbaciones periódicas de los campos eléctricos y magnéticos que se propagan en el vacío o en medios materiales. Las ecuaciones de Maxwell son el pilar de la descripción ondulatoria de un campo electromagnético. En el sistema internacional de unidades (SI) las ecuaciones de Maxwell están dadas por

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \vec{D} &= \rho_l, & \nabla \cdot \vec{B} &= 0, \\ \nabla \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} &= 0, & \nabla \times \vec{H} &= \vec{J}_l + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t},\end{aligned}\tag{2.1}$$

donde \vec{E} es el campo eléctrico, \vec{B} es la inducción magnética, ρ_l la densidad de cargas libres y \vec{J}_l la densidad de corriente libre. El desplazamiento eléctrico \vec{D} y el campo magnético \vec{H} están dados por

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P},\tag{2.2}$$

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M},\tag{2.3}$$

donde ε_0 es la permitividad y μ_0 la permeabilidad del vacío, \vec{P} la polarización y \vec{M} la magnetización, éstas dos últimas son un promedio espacial de los momentos dipolares eléctricos

y magnéticos por unidad de volumen de algún medio.

Además de las ecuaciones (2.2) y (2.3) son necesarias las relaciones constitutivas

$$\vec{J}_l = \sigma \vec{E}, \quad (2.4)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H}, \quad (2.5)$$

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}, \quad (2.6)$$

con σ la conductividad, μ la permeabilidad y χ la susceptibilidad eléctrica del material, éstos son coeficientes fenomenológicos. En esta tesis se considerará materiales representados por una conductividad, permitividad, permeabilidad y susceptibilidad escalares.

Una de las características de las ecuaciones de Maxwell es la existencia de ondas viajeras como solución a ellas. Las ondas más simples y fundamentales son las ondas planas [17]. En ausencia de fuentes, el campo eléctrico y la inducción magnética están dados por:

$$\vec{E} = \vec{\mathcal{E}} e^{ik\hat{n}\cdot\vec{r} - i\omega t}, \quad (2.7)$$

$$\vec{B} = \vec{\mathcal{B}} e^{ik\hat{n}\cdot\vec{r} - i\omega t}, \quad (2.8)$$

donde k es el número de onda dado por $k = \sqrt{\varepsilon\mu}\omega$ y \hat{n} es el vector que indica la dirección de propagación de la onda. La velocidad de fase está dada por $v = \omega/k$, entonces

$$v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}} = \frac{c}{n}, \quad (2.9)$$

donde $n = c\sqrt{\varepsilon\mu}$ es el índice de refracción del medio, éste es una función de la frecuencia y para materiales que absorben radiación electromagnética n es un número complejo.

Veamos ahora que con las ecuaciones dadas por (2.7) y (2.8), al cumplirse las ecuaciones de Maxwell, las divergencias del campo eléctrico y la inducción magnética establecen que $\hat{n} \cdot \vec{\mathcal{E}} = 0$ y $\hat{n} \cdot \vec{\mathcal{B}} = 0$. Lo que implica que los campos son perpendiculares a la dirección de propagación. Por otro lado, los rotacionales de \vec{E} y \vec{H} relacionan a los vectores de la siguiente manera

$$\vec{B} = \sqrt{\varepsilon\mu}\hat{n} \times \vec{\mathcal{E}} = \frac{n}{c}\hat{n} \times \vec{\mathcal{E}}, \quad (2.10)$$

así, los campos son perpendiculares entre ellos. Ahora bien, si \hat{n} es real implica que los vectores $\vec{\mathcal{E}}$ y $\vec{\mathcal{B}}$ tienen la misma fase. Entonces, usamos un conjunto de vectores unitarios $(\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{n})$ que son mutuamente ortogonales, tal como se muestra en la Figura 2.1, de tal

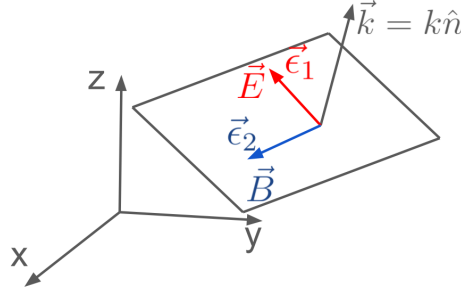


Figura 2.1: Vector de propagación de la onda \vec{k} y dos vectores de polarización ortogonales $\hat{\epsilon}_1$ y $\hat{\epsilon}_2$.

manera que $\vec{\mathcal{E}} = \hat{\epsilon}_1 E_0$ y $\vec{\mathcal{B}} = \hat{\epsilon}_2 B_0$, donde E_0 y B_0 son constantes y pueden ser números complejos.

El flujo de energía promediado temporalmente está dado por la parte real del vector de Poynting

$$\vec{S} = \frac{1}{2} \vec{E} \times \vec{H}^*, \text{ donde } * \text{ indica el conjugado.} \quad (2.11)$$

Usando la relación entre los campos dada por la ecuación (2.10), el flujo de energía es

$$\vec{S} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} |E_0|^2 \hat{n}, \quad (2.12)$$

y la densidad de energía correspondiente

$$u = \frac{1}{4} \left(\epsilon \vec{E} \cdot \vec{E}^* + \frac{1}{\mu} \vec{B} \cdot \vec{B} \right), \quad (2.13)$$

por lo que

$$u = \frac{\epsilon}{2} |E_0|^2 \quad (2.14)$$

En la Figura 2.1 el campo eléctrico apunta en la dirección $\hat{\epsilon}_1$. Otra posibilidad es que el campo eléctrico apunte en la dirección de $\hat{\epsilon}_2$ y el magnético en $-\hat{\epsilon}_1$. Estas dos posibilidades describen una polarización a la que llamamos *lineal*. La descripción de la polarización se basa en la descripción del campo eléctrico, por lo que desde ahora se trabajará con el campo eléctrico. De manera general se tiene:

$$\vec{E} = (\hat{\epsilon}_1 E_1 + \hat{\epsilon}_2 E_2) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t}. \quad (2.15)$$

Las amplitudes E_1 y E_2 son números complejos de la forma $E_i \exp(i\delta_i)$ con $i = 1, 2$, donde δ_i es la fase.

Asumiendo una onda electromagnética plana que viaja en dirección z , es decir $\vec{k} = k\hat{e}_z$, entonces los vectores de polarización son $\hat{e}_1 = \hat{e}_x$ y $\hat{e}_2 = \hat{e}_y$. De esta forma, las componentes del campo eléctrico, tomando la parte real de (2.15), son

$$E_x(z, t) = E_{0x} \cos(\tau + \delta_x), \quad E_y(z, t) = E_{0y} \cos(\tau + \delta_y), \quad (2.16)$$

donde $\tau = \omega t - kz$ es el propagador, E_{0x} y E_{0y} las amplitudes máximas y δ_x y δ_y las fases. El vector descrito por estas componentes forma un lugar geométrico en el espacio. Trabajando con las ecuaciones en (2.16), después de algo de algebra se obtiene

$$\frac{E_x^2}{E_{0x}^2} + \frac{E_y^2}{E_{0y}^2} - 2\frac{E_x}{E_{0x}}\frac{E_y}{E_{0y}}\cos\delta = \sin^2\delta \quad (2.17)$$

con $\delta = \delta_y - \delta_x$. Esta es la ecuación de una elipse. La ecuación (2.17) es llamada la *elipse de polarización*.

En este trabajo nos enfocamos en campos eléctricos con polarización lineal, por lo que resulta conveniente explicitar como la ecuación (2.17) proporciona una polarización lineal:

1. Polarización lineal a lo largo del eje x o y : Si $E_{0y} = 0$ se tiene entonces que $E_x(z, t) = E_{0x} \cos(\tau + \delta_x)$ y $E_y = 0$, por lo que se dice que la luz está linealmente polarizada en dirección x , a esta la llamamos *polarización lineal horizontal*. De manera similar, cuando $E_{0x} = 0$ tenemos polarización lineal a lo largo del eje y , se llama *luz polarizada linealmente vertical*.

2. *Polarización lineal oblicua*: Si $\delta = 0$ o $\delta = \pi$, entonces la elipse de polarización se reduce a

$$\frac{E_x^2}{E_{0x}^2} + \frac{E_y^2}{E_{0y}^2} \pm 2\frac{E_x}{E_{0x}}\frac{E_y}{E_{0y}} = 0, \quad (2.18)$$

la cual claro es un trinomio cuadrado perfecto, entonces

$$\left(\frac{E_x}{E_{0x}} \pm \frac{E_y}{E_{0y}}\right)^2 = 0,$$

cuya solución es

$$E_y = \pm \left(\frac{E_{0y}}{E_{0x}}\right) E_x, \quad (2.19)$$

ésta es la ecuación de una recta con pendiente (E_{0y}/E_{0x}) e intersección en el origen. Cuando $\delta = 0$, entonces se tiene una pendiente negativa, mientras que si $\delta = \pi$

es positiva. El caso especial en el que $E_{0x} = E_{0y}$, cuando la pendiente es positiva la llamamos luz linealmente polarizada a 45° y si la pendiente es negativa entonces decimos que es luz linealmente polarizada a -45° .

La polarización de la luz se describe a partir de los valores de los parámetros de Stokes, los cuales describimos a continuación. Consideremos dos ondas planas ortogonales evaluadas en $z = 0$

$$E_x(t) = E_{0x} \cos[\omega t + \delta_x], \quad (2.20)$$

$$E_y(t) = E_{0y} \cos[\omega t + \delta_y]. \quad (2.21)$$

Éstas representan radiación monocromática, es decir que E_{0x} , E_{0y} , δ_x y δ_y son constantes, en el caso contrario estaríamos hablando de radiación no monocromática. Entonces, los parámetros de Stokes están dados por, (Collet 1992, [32])

$$\begin{aligned} I &= E_{0x}^2 + E_{0y}^2, & Q &= E_{0x}^2 - E_{0y}^2, \\ U &= 2E_{0x}E_{0y} \cos \delta, & V &= 2E_{0x}E_{0y} \sin \delta. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Es fácil ver que $I^2 = Q^2 + U^2 + V^2$. I es la intensidad total de la luz, Q describe la cantidad de luz polarizada linealmente, horizontal o vertical, U describe la cantidad de polarización lineal a $+45^\circ$ o -45° y V la cantidad de polarización circular derecha o izquierda.

De manera general, una onda viaja en dirección \hat{n} . En el plano donde viven las ondas electromagnéticas se usan dos vectores unitarios, \vec{e}_\parallel y \vec{e}_\perp tales que $\vec{e}_\parallel \times \vec{e}_\perp = \hat{n}$. El campo eléctrico en el plano descrito por estos vectores unitarios tiene una componente paralela y otra perpendicular

$$\vec{E}(t) = (\vec{e}_\parallel E_\parallel + \vec{e}_\perp E_\perp) e^{-i\omega t} \quad (2.23)$$

las componentes se toman como números complejos,

$$E_\parallel = E_{0\parallel} e^{i\delta_\parallel}, \quad E_\perp = E_{0\perp} e^{i\delta_\perp}, \quad (2.24)$$

donde E_{0m} ($m = \parallel, \perp$) son las amplitudes máximas y δ_m las fases. Usando entonces estas amplitudes complejas se tiene una expresión general de los parámetros de Stokes

$$\begin{aligned} I &= E_\parallel E_\parallel^* + E_\perp E_\perp^* \\ Q &= E_\parallel E_\parallel^* - E_\perp E_\perp^* \\ U &= E_\parallel E_\perp^* + E_\perp E_\parallel^* \\ V &= i \left(E_\parallel E_\perp^* - E_\perp E_\parallel^* \right) \end{aligned} \quad (2.25)$$

Con los parámetros de Stokes resulta sencillo describir la polarización de la luz. A continuación se presentan los casos de interés.

- **Luz polarizada lineal horizontal (LHP):** Este es el caso en el que $E_{0\perp} = 0$ y $E_{0\parallel} \neq 0$. Entonces, $I = Q = E_{0\parallel}^2$ y $U = V = 0$.
- **Luz linealmente polarizada vertical (LVP):** Para este caso $E_{0\perp} \neq 0$ y $E_{0\parallel} = 0$. Por lo tanto, $I = E_{0\perp}^2$, $Q = -E_{0\perp}^2$ y $U = V = 0$.
- **Luz no polarizada:** Los parámetros Q, U y V son cero, solo I es diferente de cero, ya que éste representa la intensidad del campo. En tal caso, $I = E_0^2$.

Generalmente se normaliza el campo eléctrico, por lo que $E_0^2 = 1$. En la tabla 2.1 se resumen los valores de los parámetros de Stokes para cada caso.

Tabla 2.1: Valores de los parámetros de Stokes

	LHP	LVP	no polarizada
I	1	1	1
Q	1	-1	0
U	0	0	0
V	0	0	0

El vector de Stokes, corresponde a una matriz columna cuyas entradas son los parámetros de Stokes

$$S = \begin{pmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{pmatrix}. \quad (2.26)$$

Este vector se utiliza para describir la polarización de la luz, además como se verá en la siguiente sección, ayuda también a entender el comportamiento de la luz cuando incide sobre algún objeto.

2.2 **Esparcimiento, absorción y extinción de la luz**

Ahora procederemos a describir la interacción de la radiación electromagnética con un elemento óptico caracterizado por su matriz de Mueller. Para describir la interacción

con un elemento óptico se utilizan dos conceptos claves: el primero es radiación incidente, se refiere a la luz que llega al elemento, antes de la interacción, el segundo es radiación transmitida, es la luz que pasa a través del elemento, después de la interacción. La radiación incidente y transmitida tienen su propio vector de Stokes. La interacción con el elemento óptico puede describirse a través de una matriz 4×4 conocida como la *matriz de Mueller*. La relación entre la radiación incidente y la radiación transmitida está dada por

$$S_t = \mathbf{M}S_i \quad (2.27)$$

donde S_t es el vector de Stokes de la radiación transmitida, S_i el vector de Stokes de la radiación incidente y \mathbf{M} es la matriz de Mueller.

En Bohren & Huffmann, 1998 [1] se encuentran ejemplos de como construir las matrices de Mueller para distintos elementos ópticos, como la del polarizador lineal, retardadores, polarizadores circulares, etc. De hecho es posible tener varios de estos elementos superpuestos para obtener un efecto total, esto se puede expresar como

$$S_t = \mathbf{M}_1\mathbf{M}_2 \dots \mathbf{M}_n S_i. \quad (2.28)$$

La multiplicación de matrices no es conmutativo por lo tanto el orden de los elementos debe considerarse al actuar en un campo.

La descripción de la interacción de la radiación con una partícula a la que llamamos esparcidora se apoya en la matriz de amplitud de esparcimiento. El objetivo es describir el campo electromagnético en todos los puntos dentro y fuera de una partícula que se encuentra en un medio homogéneo y no absorbente, cuando es iluminada por una onda plana monocromática polarizada.

El campo dentro de la partícula se denota con (\vec{E}_1, \vec{H}_1) y el campo externo por (\vec{E}_2, \vec{H}_2) . El campo exterior es la superposición del campo incidente y el campo esparcido por la partícula, $\vec{E}_2 = \vec{E}_i + \vec{E}_s$ y $\vec{H}_2 = \vec{H}_i + \vec{H}_s$, donde los campos incidentes son del tipo armónicos descritos anteriormente.

Todos los campos deben cumplir las ecuaciones de Maxwell y además satisfacer las condi-

ciones a la frontera

$$\begin{aligned} [\vec{E}_2(\vec{r}) - \vec{E}_1(\vec{r})] \times \hat{\sigma} &= 0, \\ [\vec{H}_2(\vec{r}) - \vec{H}_1(\vec{r})] \times \hat{\sigma} &= 0, \end{aligned} \quad (2.29)$$

tal que \vec{r} esté en la superficie de la partícula y $\hat{\sigma}$ es la dirección normal que apunta hacia afuera de la superficie. Estas condiciones exigen que las componentes tangenciales de \vec{E} y \vec{H} sean continuas al cruzar de un medio a otro.

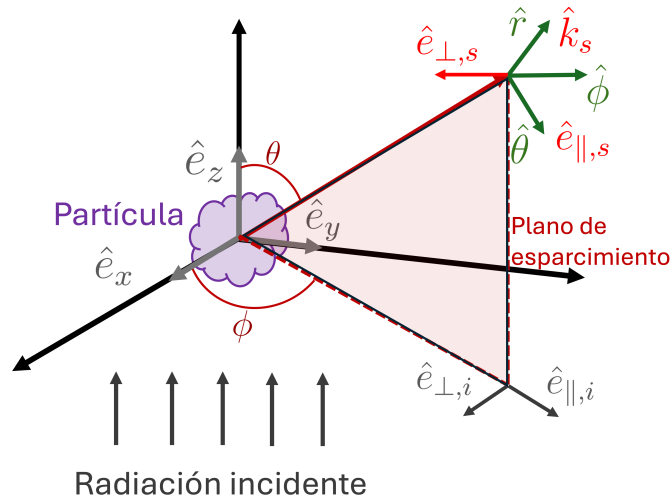


Figura 2.2: Radiación esparcida por una partícula. La radiación incide en la dirección \hat{e}_z . Se muestra el plano de esparcimiento, las componentes perpendicular y paralela de la radiación incidente y las componentes perpendicular y paralela del campo esparcido.

Consideramos una partícula iluminada por una onda plana armónica cuya dirección de propagación es $\hat{n} = \hat{e}_z$, la dirección hacia adelante, véase la Figura 2.2. La radiación esparcida apunta en la dirección \hat{r} y la dirección de incidencia es en \hat{e}_z , juntos definen un *plano de esparcimiento*. Este plano está determinado por el ángulo azimutal ϕ excepto cuando la dirección de esparcimiento es hacia adelante, en ese caso cualquier plano es válido para describir el plano de esparcimiento. El campo eléctrico incidente en este plano es

$$\vec{E}_i = (E_{0\parallel} \hat{e}_{\parallel i} + E_{0\perp} \hat{e}_{\perp i}) \exp(ikz - i\omega t) = E_{\parallel} \hat{e}_{\parallel i} + E_{\perp} \hat{e}_{\perp i}. \quad (2.30)$$

Los vectores ortonormales paralelo y perpendicular del haz incidente se toman de tal forma

que

$$\hat{e}_{\parallel i} = \cos \phi \hat{e}_x + \sin \phi \hat{e}_y, \quad \hat{e}_{\perp i} = \sin \phi \hat{e}_x - \cos \phi \hat{e}_y. \quad (2.31)$$

Éstos forman una triada

$$\hat{e}_{\perp i} \times \hat{e}_{\parallel i} = \hat{e}_z. \quad (2.32)$$

También pueden escribirse en términos de la base ortonormal $\hat{e}_r, \hat{e}_\phi, \hat{e}_\theta$ asociados con el sistema coordenado esférico polar,

$$\hat{e}_{\parallel i} = \sin \theta \hat{e}_r + \cos \theta \hat{e}_\theta, \quad \hat{e}_{\perp i} = -\hat{e}_\phi. \quad (2.33)$$

A distancias lo suficientemente largas del origen, i.e. $kr \gg 1$, en la región de campo lejano, el campo eléctrico esparcido es aproximadamente transversal, $\hat{e}_r \cdot \vec{E}_s = 0$ y el comportamiento asintótico es descrito por

$$\vec{E}_s \sim \frac{e^{ikr}}{-ikr} \vec{A}. \quad (2.34)$$

Aquí \vec{A} es el vector de amplitud de esparcimiento. De esta manera, el campo esparcido en la región de campo lejano puede escribirse como

$$\vec{E}_s = E_{\parallel s} \hat{e}_{\parallel s} + E_{\perp s} \hat{e}_{\perp s}, \quad (2.35)$$

donde

$$\hat{e}_{\parallel s} = \hat{e}_\theta, \quad \hat{e}_{\perp s} = -\hat{e}_\phi, \quad \hat{e}_{\perp s} \times \hat{e}_{\parallel s} = \hat{e}_r. \quad (2.36)$$

Los vectores bases del campo incidente y esparcido son especificados de manera diferente, pero, dada la relación entre los campos (2.29), la amplitud del campo esparcido es una función lineal de la amplitud del campo incidente. La relación entre las componentes de los campos está descrita por

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel s} \\ E_{\perp s} \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \begin{pmatrix} \mathcal{S}_2 & \mathcal{S}_3 \\ \mathcal{S}_4 & \mathcal{S}_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel i} \\ E_{\perp i} \end{pmatrix}, \quad (2.37)$$

la matriz que relaciona el campo incidente con el esparcido se le conoce como la *matriz de amplitud de esparcimiento*. Sus elementos \mathcal{S}_j dependen del ángulo de esparcimiento θ y del ángulo azimutal ϕ . Los elementos de la matriz son en general números complejos y están

relacionados con cantidades medibles.

Una vez conocidos los campos en el interior de la partícula y en el exterior debido al esparcimiento, es posible determinar el vector de Poynting. Es de interés el campo externo,

$$\vec{S} = \frac{1}{2} Re \left\{ \vec{E}_2 \times \vec{H}_2^* \right\} = \vec{S}_i + \vec{S}_s + \vec{S}_{ext}. \quad (2.38)$$

El primero es el vector de Poynting del campo incidente, el segundo del campo esparcido y el tercero es el vector de Poynting del campo extinguido, que es la interacción entre el campo esparcido y el incidente. Éstos están dados por

$$\begin{aligned} \vec{S}_i &= \frac{1}{2} Re \left\{ \vec{E}_i \times \vec{H}_i^* \right\}, & \vec{S}_s &= \frac{1}{2} Re \left\{ \vec{E}_s \times \vec{H}_s^* \right\}, \\ \vec{S}_{ext} &= \frac{1}{2} Re \left\{ \vec{E}_i \times \vec{H}_s^* + \vec{E}_s \times \vec{H}_i^* \right\}. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Conocer el vector de Poynting permite determinar la intensidad del campo. En la base de los vectores paralelo y perpendicular los parámetros de Stokes para la radiación esparcida son:

$$I_s = \langle E_{\parallel s} E_{\parallel s}^* + E_{\perp s} E_{\perp s}^* \rangle, \quad (2.40)$$

$$Q_s = \langle E_{\parallel s} E_{\parallel s}^* - E_{\perp s} E_{\perp s}^* \rangle, \quad (2.41)$$

$$U_s = \langle E_{\parallel s} E_{\perp s}^* + E_{\perp s} E_{\parallel s}^* \rangle, \quad (2.42)$$

$$V_s = \langle E_{\parallel s} E_{\perp s}^* - E_{\perp s} E_{\parallel s}^* \rangle. \quad (2.43)$$

La relación entre el vector de Stokes incidente con el vector de Stokes transmitido, en este caso esparcido, está dado por una matriz de Mueller,

$$\begin{pmatrix} I_s \\ Q_s \\ U_s \\ V_s \end{pmatrix} = \frac{1}{k^2 r^2} \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_i \\ Q_i \\ U_i \\ V_i \end{pmatrix}. \quad (2.44)$$

A esta matriz de Mueller se le conoce también como *la matriz de esparcimiento* y sus

elementos están dados por

$$\begin{aligned}
M_{11} &= \frac{1}{2} (|\mathcal{S}_1|^2 + |\mathcal{S}_2|^2 + |\mathcal{S}_3|^2 + |\mathcal{S}_4|^2), \\
M_{12} &= \frac{1}{2} (|\mathcal{S}_2|^2 - |\mathcal{S}_1|^2 + |\mathcal{S}_4|^2 - |\mathcal{S}_3|^2), \\
M_{13} &= \text{Re} \{ \mathcal{S}_2 \mathcal{S}_3^* + \mathcal{S}_1 \mathcal{S}_4^* \}, \\
M_{14} &= \text{Im} \{ \mathcal{S}_2 \mathcal{S}_3^* - \mathcal{S}_1 \mathcal{S}_4^* \}, \\
M_{21} &= \frac{1}{2} (|\mathcal{S}_2|^2 - |\mathcal{S}_1|^2 - |\mathcal{S}_4|^2 + |\mathcal{S}_3|^2), \\
M_{22} &= \frac{1}{2} (|\mathcal{S}_2|^2 + |\mathcal{S}_1|^2 - |\mathcal{S}_4|^2 - |\mathcal{S}_3|^2), \\
M_{23} &= \text{Re} \{ \mathcal{S}_2 \mathcal{S}_3^* - \mathcal{S}_1 \mathcal{S}_4^* \}, \\
M_{24} &= \text{Im} \{ \mathcal{S}_2 \mathcal{S}_3^* + \mathcal{S}_1 \mathcal{S}_4^* \}, \\
M_{31} &= \text{Re} \{ \mathcal{S}_2 \mathcal{S}_4^* + \mathcal{S}_1 \mathcal{S}_3^* \}, \\
M_{32} &= \text{Re} \{ \mathcal{S}_2 \mathcal{S}_4^* - \mathcal{S}_1 \mathcal{S}_3^* \}, \\
M_{33} &= \text{Re} \{ \mathcal{S}_1 \mathcal{S}_2^* + \mathcal{S}_3 \mathcal{S}_4^* \}, \\
M_{34} &= \text{Im} \{ \mathcal{S}_2 \mathcal{S}_1^* + \mathcal{S}_4 \mathcal{S}_3^* \}, \\
M_{41} &= \text{Im} \{ \mathcal{S}_2 \mathcal{S}_4^* + \mathcal{S}_3 \mathcal{S}_1^* \}, \\
M_{42} &= \text{Im} \{ \mathcal{S}_2 \mathcal{S}_4^* - \mathcal{S}_3 \mathcal{S}_1^* \}, \\
M_{43} &= \text{Im} \{ \mathcal{S}_1 \mathcal{S}_2^* - \mathcal{S}_3 \mathcal{S}_4^* \}, \\
M_{44} &= \text{Re} \{ \mathcal{S}_1 \mathcal{S}_2^* - \mathcal{S}_3 \mathcal{S}_4^* \}.
\end{aligned} \tag{2.45}$$

Si luz no polarizada con irradiancia I_i incide sobre una partícula, los parámetros de Stokes para la luz esparcida están dados por

$$\frac{I_s}{I_i} = M_{11}, \quad \frac{Q_s}{I_i} = M_{21}, \quad \frac{U_s}{I_i} = M_{31}, \quad \frac{V_s}{I_i} = M_{41}.$$

Nótese M_{11} es la razón entre la irradiancia esparcida y la incidente.

Para definir la extinción óptica recurrimos a un experimento mental. Imagínese un cúmulo de partículas en un medio no absorbente. Se hace incidir luz en cierta dirección sobre éstas y del otro lado se coloca un detector que mida la energía electromagnética. Cuando las partículas se encuentran en el camino de la luz, el detector mide una energía U . Ahora si las quitamos del camino la energía medida es U_0 que es mayor que U . A esta disminución de la energía se le conoce como extinción de la luz. Esta extinción se atribuye

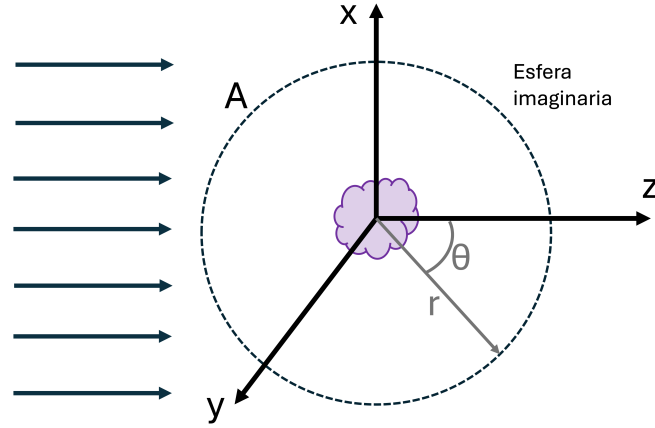


Figura 2.3: Extinción por una partícula. La radiación incide en dirección \hat{e}_z . Se muestra una esfera imaginaria de radio r y superficie A .

a dos fenómenos: absorción de la luz por las partículas y el esparramiento de la luz por las mismas. La extinción depende de la composición química de las partículas, su tamaño, forma, número de partículas, estado de polarización de la luz y la frecuencia.

A continuación, analicemos el caso simple de una sola partícula en un medio no absorbente iluminada por una onda plana. Se construye una esfera imaginaria alrededor de la partícula de radio arbitrario, véase la Figura 2.3. El flujo neto de energía electromagnética que atraviesa la superficie A de esta esfera está dada por

$$W_a = - \int_A \vec{S} \cdot \hat{e}_r dA. \quad (2.46)$$

Si $W_a > 0$ la energía es absorbida dentro de la esfera, como el medio es no absorbente entonces la absorción se debe solo a la partícula.

Ahora, recordando las expresiones para el vector de Poynting para la radiación incidente y esparrada por una partícula dada por las ecuaciones (2.39), entonces se tiene que la energía absorbida se compone de tres elementos

$$W_a = W_i - W_s + W_{ext}, \quad (2.47)$$

donde

$$W_i = - \int_A \vec{S}_i \cdot \hat{e}_r dA, \quad W_s = \int_A \vec{S}_s \cdot \hat{e}_r dA, \quad W_{ext} = - \int_A \vec{S}_{ext} \cdot \hat{e}_r dA. \quad (2.48)$$

En el caso tratado, dado que el medio es no absorbente entonces $W_i = 0$ pues la misma cantidad de energía electromagnética que entra en la superficie esférica también sale de ella. Por otro lado, W_s es el flujo al cual la energía esparcida atraviesa la superficie A y W_{ext} es simplemente la suma de la absorción y esparcimiento de energía

$$W_{ext} = W_a + W_s. \quad (2.49)$$

Para el caso particular en que la radiación incide en dirección \hat{e}_z y tiene polarización a lo largo del eje x , tal que $\vec{E}_i = E_0 \hat{e}_x$. Se escoge el radio de la superficie lo suficientemente largo tal que se encuentra en la región de campo lejano, donde

$$\vec{E}_s \sim \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \vec{X} E_0, \quad \vec{H}_s \sim \frac{k}{\omega\mu} \hat{e}_r \times \vec{E}_s. \quad (2.50)$$

También se cumple que $\hat{e}_r \cdot \vec{X} = 0$. Aquí se ha usado \vec{X} para el vector de amplitud de esparcimiento relacionado con la matriz de amplitud de esparcimiento de la siguiente manera

$$\vec{X} = (\mathcal{S}_2 \cos \phi + \mathcal{S}_3 \sin \phi) \hat{e}_{\parallel s} + (\mathcal{S}_4 \cos \phi + \mathcal{S}_1 \sin \phi) \hat{e}_{\perp s}. \quad (2.51)$$

Sustituyendo en la expresión para el flujo de energía extinguida en (2.48), se tiene

$$\begin{aligned} W_{ext} = \frac{-k}{2\omega\mu} |E|^2 \operatorname{Re} \left\{ \frac{e^{-ikr}}{ikr} \int_A e^{ikz} \hat{e}_x \cdot \vec{X}^* dA - \frac{e^{ikr}}{ikr} \int_A e^{-ikz} \cos \theta \hat{e}_x \cdot \vec{X} \right. \\ \left. + \frac{e^{ikr}}{ikr} \int_A e^{-ikz} \sin \theta \cos \theta \hat{e}_z \cdot \vec{X} dA \right\}. \end{aligned} \quad (2.52)$$

En el límite $kr \rightarrow \infty$, el flujo de energía extinguida es [1]

$$W_{ext} = I_i \frac{4\pi}{k^2} \operatorname{Re} \left\{ \left(\vec{X} \cdot \hat{e}_x \right)_{\theta=0} \right\}, \quad (2.53)$$

con $I_i = k|E|^2/2\omega\mu$ la irradiancia incidente.

La razón entre W_{ext} e I_i es una cantidad con dimensiones de área, conocida como sección transversal de extinción

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_i} = \frac{4\pi}{k^2} \operatorname{Re} \left\{ \left(\vec{X} \cdot \hat{e}_x \right)_{\theta=0} \right\}. \quad (2.54)$$

Esta ecuación es una forma particular del conocido *teorema óptico*, el cual expresa una peculiaridad, la extinción depende solo de la amplitud del esparcimiento en la dirección hacia adelante.

Así como el flujo de energía de extinción está compuesto por la suma del flujo absorbido y más el esparcido, la sección transversal de extinción también es la suma de la sección transversal de absorción más la de esparcimiento

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca}. \quad (2.55)$$

A partir de este momento usaremos el sufijo *abs* para absorción y *sca* para el esparcimiento, éste último por la traducción de *scattering* al español. La eficiencia de absorción está dada por $C_{abs} = W_{abs}/I_i$ y la de esparcimiento por $C_{sca} = W_s/I_i$.

Ahora, de las expresiones (2.48), (2.50) y (2.51), la sección transversal de esparcimiento es

$$C_{sca} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{|\vec{X}|^2}{k^2} \sin \theta \, d\theta \, d\phi = \int_{4\pi} \frac{|\vec{X}|^2}{k^2} d\Omega. \quad (2.56)$$

La cantidad $|\vec{X}|^2/k^2$ se le suele llamar la *sección transversal diferencial de esparcimiento* y se le denota como $dC_{sca}/d\Omega$, sin embargo no hay que pensar en esta cantidad como una derivada, sino como una cantidad que especifica la distribución angular de la luz esparcida i.e., la cantidad de luz esparcida en una unidad de ángulo sólido sobre una dirección dada. En teoría de luz esparcida se encuentra el término *función fase*, definida como $|\vec{X}|^2/k^2 C_{sca}$ y se denota por P . Esta función está normalizada

$$\int P d\Omega = 1. \quad (2.57)$$

Otro concepto útil es el relacionado con el promedio del coseno del ángulo de esparcimiento, también conocido como el *parámetro de asimetría* g ,

$$g = \overline{\cos \theta} = \int_{4\pi} P \cos \theta d\Omega. \quad (2.58)$$

Este parámetro de asimetría tiene algunos valores particulares, por ejemplo si la partícula esparce luz isotropicamente, entonces $g = 0$. Si se esparce luz de manera simétrica alrededor de 90° , $g = 0$. Además si la partícula esparce principalmente en la dirección hacia adelante g es positiva, si el esparcimiento es principalmente hacia atrás entonces g es negativa.

Se definen las eficiencias (o factores de eficiencia) para la extinción, absorción y esparcimiento como

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{G}, \quad Q_{abs} = \frac{C_{abs}}{G}, \quad Q_{sca} = \frac{C_{sca}}{G}, \quad (2.59)$$

donde G es el área de la sección transversal de la partícula proyectada sobre un plano perpendicular al haz incidente. Por ejemplo para una partícula esférica de radio a , $G = \pi a^2$, o para un disco de radio a cuando el haz incide sobre una cara de éste $G = \pi a^2$.

2.3 Presión por radiación

Otro de los objetivos de esta tesis es calcular y entender la presión por radiación ejercida sobre una partícula porosa cuando una onda plana incide sobre ella. Para comenzar, desde el punto de vista clásico, las ondas electromagnéticas además de transportar energía también tienen momento lineal y pueden transferirlo. La fuerza electromagnética total ejercida sobre una partícula con carga eléctrica q está dada por

$$\vec{F} = q \left(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B} \right). \quad (2.60)$$

Ahora, si se toma un material sólido de volumen V se pueden considerar elementos diferenciales de volumen de tal forma que la fuerza electromagnética ejercida es

$$\vec{F} = \frac{d\vec{P}_{mec}}{dt} = \int_v \left(\rho \vec{E} + \vec{J} \times \vec{B} \right) d^3x, \quad (2.61)$$

aquí se toma ρ como la densidad de carga y $\rho \vec{v} = \vec{J}$ la densidad de corriente. De las ecuaciones de Maxwell (2.1), se reescribe el cambio de momento como

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{P}_{mec}}{dt} + \frac{d}{dt} \int_v \epsilon_0 \left(\vec{E} \times \vec{B} \right) d^3x \\ = \epsilon_0 \int_v \left[\vec{E}(\nabla \cdot \vec{E}) - \vec{E} \times (\nabla \times \vec{E}) + c^2 \vec{B}(\nabla \cdot \vec{B}) - c^2 \vec{B} \times (\nabla \times \vec{B}) \right] d^3x. \end{aligned} \quad (2.62)$$

Reescribiendo la integral del lado izquierdo, se tiene que

$$\epsilon_0 \int_v (\vec{E} \times \vec{B}) d^3x = \epsilon_0 \mu_0 \int_v (\vec{E} \times \vec{H}) d^3x = \frac{1}{c^2} \int_v (\vec{E} \times \vec{H}) d^3x, \quad (2.63)$$

vemos que el integrando es dos veces el vector de Poynting (2.11), es decir, la densidad de flujo de energía. Al colocar $1/c^2$ tiene unidades de densidad de momento, por lo tanto es posible interpretarlo como la densidad de flujo de momento electromagnético. De esta manera se determina que la integral de

$$\vec{g} = \frac{1}{c^2} (\vec{E} \times \vec{H}), \quad (2.64)$$

es el momento electromagnético. Por lo tanto, del lado izquierdo de (2.62) tenemos el cambio de momento total que es el cambio de momento de la partícula más el cambio de momento de la onda, $d(\vec{P}_{mec} + \vec{P}_{EM})/dt$.

De la integral del lado derecho de la ecuación, (2.62), se define el tensor de tensiones de Maxwell como

$$T_{\alpha\beta} = \epsilon_0 \left[E_\alpha E_\beta + c^2 B_\alpha B_\beta - \frac{1}{2} (\vec{E} \cdot \vec{E} + c^2 \vec{B} \cdot \vec{B}) \delta_{\alpha\beta} \right], \quad (2.65)$$

con $\alpha, \beta = x, y, z$. El tensor de tensiones de Maxwell determina la fuerza por unidad de área transmitida a través de una superficie S. Se puede escribir la integral del lado derecho de (2.62) como

$$\sum_\beta \int_V \frac{\partial}{\partial \beta} T_{\alpha\beta} d^3x. \quad (2.66)$$

Aplicando el teorema de la divergencia

$$\sum_\beta \int_V \frac{\partial}{\partial \beta} T_{\alpha\beta} d^3x = \oint_S \sum_\beta T_{\alpha\beta} \sigma_\beta da, \quad (2.67)$$

con $\hat{\sigma}$ la normal a la superficie cerrada S. Entonces, se establece la conservación del momento como [17]

$$\frac{d(\vec{P}_{mec} + \vec{P}_{EM})}{dt} = \oint_S \sum_\beta T_{\alpha\beta} \sigma_\beta da \quad (2.68)$$

El integrando es el flujo por unidad de área del momento que atraviesa la superficie S. Por lo tanto, es claro que las ondas electromagnéticas tienen un momento que puede transferirse a las partículas.

Se observó que es posible transferir momento a una partícula, resulta interesante el ejemplo cuando radiación electromagnética incide de manera normal a una película que es completamente absorbente. En este caso,

$$\oint_S \sum_\beta T_{\alpha\beta} \sigma_\beta da = -\frac{1}{2} \int (\vec{E} \cdot \vec{D} + \vec{B} \cdot \vec{H}) da = - \int u da, \quad (2.69)$$

donde u es la *densidad de energía electromagnética*. Para una onda plana, al promediarse en el tiempo, ésta resulta constante. La ecuación (2.69) determina la fuerza transmitida a la película de área a , por lo tanto la magnitud de la fuerza ejercida sobre la película es

$F = ua$. Así, la presión es, $PR = u$. La presión ejercida sobre la película es igual a la densidad de energía electromagnética por unidad de volumen. En términos de la irradiancia esto es $PR = \frac{I}{c}$.

Un análisis similar se puede hacer para el ejemplo de una película completamente reflejante, la diferencia acá es, que la radiación electromagnética es reflejada en dirección opuesta. Esto quiere decir que, la radiación incide en la película con un momento $+p$ y al reflejarse tiene un momento $-p$, el cambio neto de momento es $\Delta p = 2p$. Por lo tanto, la fuerza ejercida sobre la película de área a es $F = 2ua$. De esta manera, la presión por radiación ejercida sobre una pantalla completamente reflejante es $PR = 2u$. En términos de la irradiancia $PR = 2\frac{I}{c}$.

Para una partícula real que puede absorber y reflejar, resulta conveniente apoyarnos de los conceptos de las secciones transversales ópticas, además de las expresiones de PR para películas totalmente absorbente y totalmente reflectante para explicar la presión por radiación. La sección transversal de absorción C_{abs} se interpreta como el área efectiva de absorción. Entonces, si se incide una onda plana sobre la partícula, la cantidad de momento transferido por absorción es proporcional a $I_0 C_{abs}$, donde I_0 es la irradiancia de la onda incidente. Por otro lado, se tiene una distribución angular de esparcimiento, dada por el ángulo θ . Entonces, tomando la idea de una película completamente reflejante, el momento transferido debe ser proporcional a la irradiancia incidente menos la irradiancia dispersada en tal distribución angular, es decir

$$PR \propto I_0 (1 - \overline{\cos\theta}) C_{sca}. \quad (2.70)$$

Este promedio espacial del ángulo de esparcimiento ya se definió anteriormente y se le denotó también con la letra g como parámetro de asimetría (ec. 2.58). Veamos como la distribución angular determina la cantidad de momento transferido a la partícula. Si el esparcimiento es completamente hacia atrás, entonces $\theta = 180$ y por lo tanto $\overline{\cos\theta} = -1$ y el momento transferido será proporcional a $2I_0 C_{sca}$ como el de una pantalla completamente reflejante. Si por el contrario, el esparcimiento es hacia adelante, entonces $\theta = 0$ y por lo tanto $\overline{\cos\theta} = 1$ y el momento transferido es nulo. Es decir, cuando la radiación se esparce hacia adelante, genera un retroceso en la partícula que se anula con el momento de la radiación incidente. Por último, si la partícula esparce la luz isotropicamente entonces

$\overline{\cos \theta} = 0$ y el momento es proporcional a $I_0 C_{sca}$.

Si juntamos el efecto de la absorción y el esparcimiento, se obtiene una *sección transversal de presión por radiación*, expresada como

$$C_{PR} = C_{abs} + C_{sca} - C_{sca} \overline{\cos \theta} \quad (2.71)$$

$$= C_{ext} - C_{sca} \overline{\cos \theta}. \quad (2.72)$$

C_{PR} es tal que la fuerza ejercida sobre la partícula es

$$F = \frac{I_0 C_{PR}}{c}. \quad (2.73)$$

Nótese que esta ecuación nos proporciona a C_{PR} como un área efectiva donde la radiación ejerce fuerza.

Se define el factor de eficiencia de presión por radiación

$$Q_{PR} = \frac{C_{PR}}{G}, \quad (2.74)$$

donde G es la sección transversal geométrica.

2.4 Aproximación de dipolo discreto

El método que hemos utilizado para calcular el esparcimiento por una partícula porosa es la aproximación de dipolo discreto (DDA). Purcell & Pennypacker, 1973 [27], fueron los primeros en desarrollar este método que consiste en reemplazar una partícula sólida por un arreglo de N dipolos puntuales. Una condición necesaria es que el espaciado entre los dipolos sea pequeño comparada con la longitud de onda incidente. El método ha demostrado ser eficaz en el estudio de diversos materiales y geometrías, por ejemplo, en el trabajo de González et al. (2005) [29] se analizó, tanto experimental como teóricamente, la influencia de la forma de nanopartículas de plata en su respuesta óptica. Posteriormente, González et al. (2012) [30] investigaron computacionalmente las propiedades ópticas de nanopartículas de oro en función de su tamaño, forma y temperatura. Kelly et al. [33] aplicaron la DDA para estudiar partículas de plata con distintas geometrías, encontrando modos plasmónicos localizados (LSPRs) de tipo dipolar y cuadrupolar, además de presentar los correspondientes campos cercanos. Loke et al. [34] compararon la precisión de la DDA con otros métodos numéricos, como el método de diferencias finitas en el dominio

del tiempo (FDTD) y el método de elementos finitos (FEM), su estudio concluye que DDA proporciona buenos resultados, siempre y cuando se utilice un número suficiente de dipolos (del orden de 10^5) para representar adecuadamente la nanopartícula.

A continuación se incluye una revisión concisa del método. Cada dipolo tiene posición \vec{r}_j , con $j = 1, 2, \dots, N$, y un momento dipolar

$$\vec{p}_j = \alpha_j \vec{E}_{loc,j}, \quad (2.75)$$

donde α_j es la polarizabilidad del j -ésimo dipolo y $\vec{E}_{loc,j}$ el campo local en la j -ésima posición. La polarizabilidad es en general un tensor que depende de la frecuencia de la radiación incidente. Para materiales isotrópicos este tensor es diagonal y puede ser tratado como un número escalar. Para describir la polarizabilidad Purcell & Pennypacker usaron la relación de Clausius-Mossoti, ellos consideraron los efectos de retardación. Más adelante Draine 1988, [28] agregó una corrección por reacción radiativa a la polarizabilidad. En 1993 Draine & Goodman [35] modelaron la polarizabilidad de los dipolos considerando que tienen que tener la misma relación de dispersión que la de un continuo de índice de refracción $m(\omega)$, a ésta la llamaron la *relación de dispersión de la red* (LDR). Recientemente Gutkowicz-Krusin & Draine, [36] corrigieron la LDR a la que ahora se denota como GKDLDR, ellos introdujeron una formulación más precisa basada en una corrección que incluye efectos de auto-radiación y dispersión de la red

$$\alpha^{\text{GKDLDR}} = \left[\frac{1}{\alpha^{\text{CM}}} - \frac{k^2}{d} A_{\text{GK}} - \frac{2i}{3} k^3 \right]^{-1}, \quad (2.76)$$

donde d es el espaciamiento interdipolar, A_{GK} es una constante determinada numéricamente para ajustar la dispersión en la red y α^{CM} es la ya conocida relación de Clausius-Mossoti. Esta expresión mejora la fidelidad del modelo DDA para blancos finitos, al representar con mayor precisión la propagación de ondas en medios discretizados.

El campo eléctrico local está compuesto por el campo incidente más el campo esparcido por los otros $N - 1$ dipolos

$$\vec{E}_{loc,j} = \vec{E}_{inc,j} + \vec{E}_{sca,j}. \quad (2.77)$$

El campo incidente se considera una onda plana $\vec{E}_{inc,j} = \vec{E}_{inc,0} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_j - i\omega t)$. Entonces, se requiere de resolver un sistema de N ecuaciones vectoriales complejas simultáneas

de la forma

$$\vec{p}_j = \alpha_j \left(\vec{E}_{inc,j} - \sum_{k \neq j} \mathbf{A}_{jk} \vec{p}_k \right), \quad (2.78)$$

donde $-\mathbf{A}_{jk} \vec{p}_k$ es la contribución al campo eléctrico en la posición j debido al dipolo en la posición k

$$\mathbf{A}_{jk} \vec{p}_k = \frac{e^{ikr_{jk}}}{r_{jk}^3} \left\{ k^2 \vec{r}_{jk} \times (\vec{r}_{jk} \times \vec{p}_k) + \frac{(1 - ikr_{jk})}{r_{jk}^2} [r_{jk}^2 \vec{p}_k - 3\vec{r}_{jk}(\vec{r}_{jk} \cdot \vec{p}_k)] \right\}, \quad (2.79)$$

donde $\vec{r}_{jk} \equiv \vec{r}_j - \vec{r}_k$. Esta ecuación nos permite definir las matrices \mathbf{A}_{jk} para $k \neq j$, y se definen $\mathbf{A}_{jj} = \alpha_j^{-1}$. De esta manera, el problema del esparcimiento puede formularse como un conjunto de N ecuaciones lineales complejas no homogéneas de la forma

$$\sum_{k=1}^N \mathbf{A}_{jk} \vec{p}_k = \vec{E}_{inc,j}. \quad (2.80)$$

Por conveniencia, se definen dos vectores $3N$ -dimensional $\tilde{P} = (\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N)$ y $\tilde{E}_{inc} = (\vec{E}_{inc,1}, \vec{E}_{inc,2}, \dots, \vec{E}_{inc,N})$ además de una matriz $3N \times 3N$ simétrica \tilde{A} , tal que $\tilde{A}_{3j-l, 3k-m} = (\mathbf{A}_{jk})_{3-l, 3-m}$. De esta manera, el problema se reduce a una ecuación matricial

$$\tilde{A} \tilde{P} = \tilde{E}_{inc}. \quad (2.81)$$

DDA tiene su extensión a sistemas periódicos, tal como se demuestra en el trabajo de Draine & Flatau, 2008 [31]. El procedimiento es el siguiente. Se considera una colección de N dipolos puntuales polarizables en una celda unitaria (TUC de la traducción al español de *target unit cell*), luego se extiende a un arreglo 2D periódico de idénticas TUC. De la misma manera que el procedimiento anterior, se toma una onda plana monocromática incidiendo sobre este arreglo, los dipolos serán afectados por la radiación incidente y por el campo esparcido por todos los demás dipolos, los de la TUC y sus réplicas.

Se denota con el subíndice $j = 1, \dots, N$ a los dipolos de la TUC y se agregan los subíndices m, n para los de las réplicas. La posición de los dipolos están dados por

$$\vec{r}_{jmn} = \vec{r}_{j00} + m\vec{L}_y + n\vec{L}_z, \quad (2.82)$$

donde, \vec{L}_y y \vec{L}_z son los vectores de la red en la dirección y y z respectivamente. El área de la TUC es $L_y L_z$.

Los dipolos de las réplicas tienen una polarización \vec{p}_{jmn} que tiene un desplazamiento en la fase respecto a \vec{p}_{j00}

$$\vec{p}_{jmn} = \vec{p}_{j00} \exp \left[i(m\vec{k} \cdot \vec{L}_y + n\vec{k} \cdot \vec{L}_z) \right]. \quad (2.83)$$

Anteriormente se definió la matriz \mathbf{A} , ahora se extiende de tal manera que $-\mathbf{A}_{j,kmn}\vec{p}_{kmn}$ da el campo eléctrico en la posición \vec{r}_{j00} debido a un dipolo oscilante en la posición \vec{r}_{kmn} . Entonces, se construye una matriz $\tilde{\mathbf{A}}$ tal que para $j \neq k$, $-\tilde{\mathbf{A}}_{j,k}\vec{p}_{k00}$ da el campo eléctrico en \vec{r}_{j00} producido por un dipolo \vec{p}_{k00} y todas sus réplicas, y cuando $j = k$ da el campo eléctrico producido solo por los dipolos réplicas

$$\tilde{\mathbf{A}}_{j,k} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} (1 - \delta_{jk}\delta_{m0}\delta_{n0}) \mathbf{A}_{j,kmn} \exp \left[i(m\vec{k} \cdot \vec{L}_y) + n\vec{k} \cdot \vec{L}_z \right], \quad (2.84)$$

donde δ_{ij} es la delta de Kronecker. En la zona de radiación, $kr \gg 1$, el campo eléctrico es [31],

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{k^3}{kr} \exp(ikr) \left[1 - \hat{k}_s \hat{k}_s \right] \sum_j \vec{p}_{j00} \sum_{m,n} \exp(i\psi_{jmn}), \quad (2.85)$$

con

$$\psi_{jmn} \equiv m\vec{k} \cdot \vec{L}_y + n\vec{k} \cdot \vec{L}_z - \vec{k}_s \cdot \vec{r}_{jmn} + \frac{k}{2r} \left[r_{jmn}^2 - (\hat{k}_s \cdot \vec{r}_{jmn})^2 \right] \quad (2.86)$$

$$\begin{aligned} &\approx -\vec{k}_s \cdot \vec{r}_{j00} + m(\vec{k} - \vec{k}_s) \cdot \vec{L}_y + n(\vec{k} - \vec{k}_s) \cdot \vec{L}_z + \frac{1}{2kr} [m^2(k^2 - k_{sy}^2)L_y^2 \\ &+ n^2(k^2 - k_{sz}^2)L_z^2 + 2mn(k^2\vec{L}_y \cdot \vec{L}_z - k_{sy}k_{sz}L_yL_z)] + O\left(\frac{mL}{r}\right). \end{aligned} \quad (2.87)$$

Así, para $r \rightarrow \infty$, el campo eléctrico producido por los dipolos es

$$\vec{E}_s = \frac{\exp(i\vec{k}_s \cdot \vec{r} - i\omega t)}{kr} \vec{F}_{TUC}(\hat{k}_s) G(r, \vec{k}_s). \quad (2.88)$$

donde se define

$$G(r, \vec{k}_s) \equiv \sum_{m,n} \exp(i\phi_{mn}), \quad (2.89)$$

$$\phi_{mn} \equiv m(\vec{k} - \vec{k}_s) \cdot \vec{L}_y + n(\vec{k} - \vec{k}_s) \cdot \vec{L}_z + \frac{1}{2kr} [m^2(k^2 - k_{sy}^2)L_y^2 \quad (2.90)$$

$$+ n^2(k^2 - k_{sz}^2)L_z^2 + 2mn(k^2\vec{L}_y \cdot \vec{L}_z - k_{sy}k_{sz}L_yL_z)] + O\left(\frac{mL}{r}\right). \quad (2.91)$$

y

$$\vec{F}_{TUC}(\hat{k}_s) \equiv k^3 [1 - \hat{k}_s \hat{k}_s] \sum_{j=1}^N \vec{p}_{j00} \exp(i\omega t - i\vec{k}_s \cdot \vec{r}_{j00}), \quad (2.92)$$

Así, lo que queda es encontrar las expresiones para \vec{F}_{TUC} y para G . En el caso de periodicidad en dos dimensiones, es aparente que $G = 0$ a menos que

$$(\vec{k}_s - \vec{k}_0) \cdot \vec{L}_y = 2\pi M, \quad M = 0, \pm 1 \pm 2 \dots, \quad (2.93)$$

$$(\vec{k}_s - \vec{k}_0) \cdot \vec{L}_z = 2\pi N, \quad N = 0, \pm 1 \pm 2 \dots \quad (2.94)$$

Entonces, la red bidimensional constituye una rejilla de difracción, con esparcimiento permitido solo en las direcciones dadas por las ecuaciones anteriores, véase el apéndice A. Es natural entonces definir los vectores de la red recíproca

$$\vec{u} = \frac{2\pi \hat{x} \times \vec{L}_y}{\hat{x} \cdot (\vec{L}_y \times \vec{L}_z)} = \frac{2\pi}{L_z} \hat{z}, \quad (2.95)$$

$$\vec{v} = \frac{2\pi \hat{x} \times \vec{L}_z}{\hat{x} \cdot (\vec{L}_y \times \vec{L}_z)} = -\frac{2\pi}{L_y} \hat{y}. \quad (2.96)$$

El vector de onda transversal a la normal de la superficie es

$$\vec{k}_{s\perp} \equiv \vec{k}_{0\perp} + M\vec{u} + N\vec{v}. \quad (2.97)$$

La conservación de la energía requiere que

$$k_{sx}^2 = k_0^2 - |\vec{k}_{0\perp} + M\vec{u} + N\vec{v}|^2 > 0. \quad (2.98)$$

Para cualquier (M,N) permitido, hay dos valores para k_{sx} que difieren por un signo, uno con ($k_{sx}k_{0x} > 0$) corresponde a la componente (M,N) de la onda transmitida, y la otra con ($k_{sx}k_{0x} < 0$) a la componente (M,N) de la onda reflejada. Se definen

$$\sin \alpha_0 = \frac{|k_{0x}|}{k_0}, \quad (2.99)$$

$$\sin \alpha_s = \frac{|k_{sx}|}{k_0}. \quad (2.100)$$

Cuando $\alpha_0 = \pi/2$ se trata de incidencia normal, mientras que si $\alpha_0 = 0$ es incidencia rasante. Con estas consideraciones, al evaluar G [31], se obtiene

$$G = \frac{2\pi i r}{k_0 A_{TUC} \sin \alpha_s}, \quad (2.101)$$

por lo tanto el campo eléctrico esparcido por una red bidimensional es

$$\vec{E}_s = \frac{2\pi i \exp(i\vec{k}_s \cdot \vec{r} - i\omega t)}{k_0^2 A_{TUC} \sin \alpha_s} \vec{F}_{TUC}(\hat{k}_s). \quad (2.102)$$

La sección transversal por unidad de área para el esparcimiento en dirección (M,N) es

$$\frac{dC_{sca}(M, N)}{dA} = \frac{|\vec{E}|^2 \sin \alpha_s}{|\vec{E}_0|^2 \sin \alpha_0} \quad (2.103)$$

$$= \frac{4\pi^2}{k_0^2 A_{TUC}^2 \sin \alpha_0 \sin \alpha_s} \frac{|\vec{F}_{TUC}(\hat{k}_s)^2|}{|\vec{E}_0|^2}. \quad (2.104)$$

C_{sca} puede evaluarse para la radiación transmitida o reflejada.

Para arreglos con periodicidad 2-D se puede generalizar la matriz de amplitud de esparcimiento, tal que para direcciones de esparcimiento permitidas $\hat{k}_s \neq \hat{k}_0$, escribimos

$$\begin{bmatrix} \vec{E}_s \cdot \hat{e}_{s\parallel} \\ \vec{E}_s \cdot \hat{e}_{s\perp} \end{bmatrix} = i \exp(i\vec{k}_s \cdot \vec{r} - i\omega t) \begin{bmatrix} \mathcal{S}_2^{(2d)} & \mathcal{S}_3^{(2d)} \\ \mathcal{S}_4^{(2d)} & \mathcal{S}_1^{(2d)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{E}_0 \cdot \hat{e}_{i\parallel} \\ \vec{E}_0 \cdot \hat{e}_{i\perp} \end{bmatrix}. \quad (2.105)$$

Para el caso especial de esparcimiento hacia adelante, i.e. $M = N = 0$ y $\vec{k}_s = \vec{k}_0$, donde el plano de esparcimiento no está bien definido, se usa \vec{k}_0 y \hat{x} para definir el plano. Entonces

$$\hat{e}_{i\perp} = \hat{e}_{s\perp} = \frac{\vec{k}_0 \times \vec{k}_{s\perp}}{|\vec{k}_0 \times \vec{k}_{s\perp}|}. \quad (2.106)$$

Para $r \rightarrow \infty$

$$\begin{bmatrix} \vec{E}_s \cdot \hat{e}_{s\parallel} \\ \vec{E}_s \cdot \hat{e}_{s\perp} \end{bmatrix} = i \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - i\omega t) \begin{bmatrix} \mathcal{S}_2^{(2d)} - i & 0 \\ 0 & \mathcal{S}_1^{(2d)-} - i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{E}_0 \cdot \hat{e}_{i\parallel} \\ \vec{E}_0 \cdot \hat{e}_{i\perp} \end{bmatrix}. \quad (2.107)$$

Esta matriz está directamente relacionada con la \vec{F}_{TUC}

$$\mathcal{S}_1^{(2d)} = \frac{2\pi}{k_0 A_{TUC} \sin \alpha_s} \hat{e}_{s\perp} \cdot \vec{F}_{TUC}(\vec{k}_s, \vec{E}_0 = \hat{e}_{i\perp}), \quad (2.108)$$

$$\mathcal{S}_2^{(2d)} = \frac{2\pi}{k_0 A_{TUC} \sin \alpha_s} \hat{e}_{s\parallel} \cdot \vec{F}_{TUC}(\vec{k}_s, \vec{E}_0 = \hat{e}_{i\parallel}), \quad (2.109)$$

$$\mathcal{S}_3^{(2d)} = \frac{2\pi}{k_0 A_{TUC} \sin \alpha_s} \hat{e}_{s\parallel} \cdot \vec{F}_{TUC}(\vec{k}_s, \vec{E}_0 = \hat{e}_{i\perp}), \quad (2.110)$$

$$\mathcal{S}_4^{(2d)} = \frac{2\pi}{k_0 A_{TUC} \sin \alpha_s} \hat{e}_{s\perp} \cdot \vec{F}_{TUC}(\vec{k}_s, \vec{E}_0 = \hat{e}_{i\parallel}). \quad (2.111)$$

Para una dirección de esparcimiento dada, la matriz de amplitud de esparcimiento caracteriza las propiedades de campo lejano del arreglo de partículas. Para un arreglo 2-D, definimos la matriz de Mueller como

$$I_{sca, \alpha} = \sum_{\beta=1}^4 M_{\alpha\beta}^{(2d)} I_{inc, \beta}, \quad (2.112)$$

donde $I_{sca,\beta}$ es el elemento β del vector de Stokes del esparcimiento y $I_{inc,\beta}$ el elemento β del vector de Stokes de la radiación incidente. Para una dirección de esparcimiento $\hat{k}_s \neq \hat{k}_0$ los elementos de la matriz de Mueller se calculan como en las ecuaciones (2.45). En el caso del esparcimiento hacia adelante ($\vec{k}_s = \vec{k}_0$) es necesario reemplazar los elementos $\mathcal{S}_2^{(2d)}$ y $\mathcal{S}_1^{(2d)}$ por $\mathcal{S}_2^{(2d)} - i$ y $\mathcal{S}_1^{(2d)} - i$ como en la ecuación (2.107).

También se pueden definir los coeficientes de transmisión y reflexión para difracción de orden (M,N). Para el orden de esparcimiento (M,N), $I_{sca,\alpha} = \sum_{\beta} T_{\alpha\beta}(M,N)I_{inc,\beta}$ es la componente α del vector de Stokes para la radiación con $k_{sx}k_{0x} > 0$. Por otro lado, $I_{sca,\alpha} = \sum_{\beta} R_{\alpha\beta}(M,N)I_{inc,\beta}$ es la fracción de la componente β del vector de Stokes que emerge en la componente α del vector de Stokes con $k_{sx}k_{0x} < 0$. Éstos se relacionan con los elementos de la matriz de Mueller,

$$R_{\alpha\beta}(M,N) = \frac{\sin \alpha_s}{\sin \alpha_0} M_{\alpha\beta}^{(2d)} \quad k_{sx}k_{0x} < 0, \quad (2.113)$$

$$T_{\alpha\beta}(M,N) = \frac{\sin \alpha_s}{\sin \alpha_0} M_{\alpha\beta}^{(2d)} \quad k_{sx}k_{0x} > 0. \quad (2.114)$$

La fracción de la potencia incidente que es absorbida por el arreglo es

$$\frac{P_{abs}/Area}{|\vec{E}_0|^2 c \sin \alpha_0 / 8\pi} = 1 - \sum_{M,N} \sum_{\beta=1}^4 [R_{1\beta}(M,N) + T_{1\beta}(M,N)] \frac{I_{inc,\beta}}{I_{inc,1}}. \quad (2.115)$$

Una vez que se resuelve la ecuación (2.81) para los momentos dipolares, entonces es posible calcular la sección transversal de extinción del arreglo de N dipolos usando el teorema óptico, [28]

$$C_{ext} = \frac{k}{|\vec{E}_{inc}|^2 \varepsilon_0} \sum_{j=1}^N Im \left(\vec{E}_{inc}^* \cdot \vec{p}_j \right), \quad (2.116)$$

la sección transversal de absorción es

$$C_{abs} = \frac{k}{|\vec{E}_{inc}|^2 \varepsilon_0} \sum_{j=1}^N \left\{ Im \left[\vec{p}_j \cdot (\alpha_j^{-1})^* \vec{p}_j \right] - \frac{\omega}{6\pi} k \vec{p}_j \cdot \vec{p}_j^* \right\}, \quad (2.117)$$

y la sección transversal de esparcimiento puede ser calculada de la potencia radiada por el arreglo de dipolos

$$C_{sca} = \frac{k^4}{|\vec{E}_{inc}|^2 4\pi \varepsilon_0} \int d\Omega \left| \sum_{j=1}^N \left[\vec{p}_j - \hat{k}_s (\hat{k}_s \cdot \vec{p}_j) \right] \exp \left(-ik \hat{k}_s \cdot \vec{r}_j \right) \right|^2, \quad (2.118)$$

donde \hat{k}_s es el vector unitario en la dirección del esparcimiento y $d\Omega$ el elemento de ángulo sólido. De esto último, también se puede calcular el parámetro de asimetría g dado por la ecuación 2.58

$$g = \overline{\cos \theta} = \frac{k^3}{C_{sca} |\vec{E}_{inc}|^2 4\pi\epsilon_0} \int d\Omega \hat{k}_s \cdot \vec{k} \left| \sum_{j=1}^N [\vec{p}_j - \hat{k}_s (\hat{k}_s \cdot \vec{p}_j)] \exp(-ik\hat{k}_s \cdot \vec{r}_j) \right|^2. \quad (2.119)$$

La elección del número de dipolos que modelan a una partícula o partículas, al que se le llama blanco, no es arbitraria pues existen dos criterios que deben cumplirse para obtener la mejor precisión posible. El primer criterio es que la distancia interdipolar d sea pequeña comparada con cualquier longitud estructural de la partícula, en nuestro caso por ejemplo con el tamaño de los poros. El segundo es que, se debe satisfacer $|m|kd < 1$ [37], donde m es el índice de refracción del material y k el número de onda de la radiación incidente. Sin embargo, si se requiere de una mayor precisión la condición más adecuada a cumplirse es $|m|kd < 0.5$.

Sea entonces V el volumen del material sólido en el blanco, si se representa por N dipolos puntuales con una separación interdipolar d , entonces $V = Nd^3$.

Caracterizamos el tamaño del blanco con un radio efectivo

$$a_{eff} = \left(\frac{3}{4\pi} V \right)^{1/3}, \quad (2.120)$$

que es el radio de una esfera que tendría el mismo volumen V . Entonces, las eficiencias ópticas se calcularán considerando este radio, de manera que

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{\pi a_{eff}^2}, \quad (2.121)$$

$$Q_{abs} = \frac{C_{abs}}{\pi a_{eff}^2}, \quad (2.122)$$

$$Q_{sca} = \frac{C_{sca}}{\pi a_{eff}^2}. \quad (2.123)$$

Con DDA también es posible modelar la presión por radiación ejercida sobre el arreglo de dipolos que representa al blanco. Asumiendo que la radiación incidente es tipo

onda plana, los campos eléctrico y magnético son

$$\begin{aligned}\vec{E}_{inc} &= \vec{E}_{inc,0} \exp\left(i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega_0 t\right), \\ \vec{B}_{inc} &= \vec{B}_{inc,0} \exp\left(i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega_0 t\right), \\ \vec{B}_{inc,0} &= \sqrt{\varepsilon\mu} \hat{k} \times \vec{E}_{inc,0}.\end{aligned}$$

El momento dipolar de cada dipolo está descrito por la ecuación (2.75) y el campo eléctrico local por la ecuación (2.77), donde, de acuerdo a la ecuación (2.79) el campo esparcido sobre el j -ésimo dipolo está dado por

$$\vec{E}_{sca,j} = e^{-i\omega_0 t} \sum_{k \neq j} \frac{e^{ikr_{jk}}}{r_{jk}^3} \left\{ k^2 \vec{r}_{jk} \times (\vec{r}_{jk} \times \vec{p}_k) + \frac{(1 - ikr_{jk})}{r_{jk}^2} [r_{jk}^2 \vec{p}_k - 3\vec{r}_{jk}(\vec{r}_{jk} \cdot \vec{p}_k)] \right\}. \quad (2.124)$$

Ahora, la fuerza instantánea sobre el dipolo j es

$$\vec{F}_j = \left[\text{Re}(\vec{p}_j \cdot \nabla_j) \text{Re}(\vec{E}_j) + \text{Re}\left(\frac{d\vec{p}_j}{dt}\right) \times \text{Re}(\vec{B}_j) \right], \quad (2.125)$$

donde, el primer término se debe a gradientes en el campo eléctrico local y el segundo es la fuerza de Lorentz en las corrientes asociadas con los momentos dipolares oscilantes. De la misma manera que se ha separado el campo eléctrico y magnético en campo incidente y esparcido, es conveniente separar la fuerza $\vec{F}_{rad} = \sum_j \vec{F}_j$ en dos términos

$$\vec{F}_{rad} = \vec{F}_{inc} + \vec{F}_{sca}, \quad (2.126)$$

donde

$$\vec{F}_{inc} = \sum_{j=1}^N \left[\text{Re}(\vec{p}_j \cdot \nabla_j) \text{Re}(\vec{E}_{inc,j}) + \text{Re}\left(\frac{d\vec{p}_j}{dt}\right) \times \text{Re}(\vec{B}_{inc,j}) \right] \quad (2.127)$$

y

$$\vec{F}_{sca} = \sum_{j=1}^N \left[\text{Re}(\vec{p}_j \cdot \nabla_j) \text{Re}(\vec{E}_{sca,j}) + \text{Re}\left(\frac{d\vec{p}_j}{dt}\right) \times \text{Re}(\vec{B}_{sca,j}) \right]. \quad (2.128)$$

El promedio temporal de la fuerza es

$$\langle \vec{F}_{rad} \rangle = \langle \vec{F}_{inc} \rangle + \langle \vec{F}_{sca} \rangle. \quad (2.129)$$

La primera se obtiene de manera directa

$$\langle \vec{F}_{inc} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} \left\{ \sum_{j=1}^N i\vec{k} \left[\vec{p}_j^*(0) \cdot \vec{E}_{inc,0} \right] \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_j) \right\} \quad (2.130)$$

$$= \frac{\varepsilon_0}{2} C_{ext} |\vec{E}_{inc,0}|^2 \hat{k}, \quad (2.131)$$

donde $\vec{p}_j^*(0)$ es el momento dipolar evaluado en $t = 0$, también se usó la ecuación (2.116). Entonces $\langle \vec{F}_{inc} \rangle$ no es más que la tasa promedio a la cual el momento lineal es removido del campo de la radiación incidente.

Por supuesto, el promedio de la fuerza de esparramiento podría calcularse directamente de las definiciones de los campos eléctrico y magnético esparrado, sin embargo hay otra alternativa más simple [38]. Para eso se evalúa la tasa neta de transporte de momento al infinito por la radiación esparrada, denotada por $\langle \vec{F}_{out} \rangle$. Por conservación del momento, el momento removido del haz incidente debe o bien ser transferido a la partícula o transportado por la radiación esparrada saliente

$$\frac{\varepsilon_0}{2} C_{ext} |\vec{E}_{inc,0}|^2 \hat{k} = \langle \vec{F}_{rad} \rangle + \langle \vec{F}_{out} \rangle. \quad (2.132)$$

Entonces comparando la ecuación (2.129) y (2.132), $\langle \vec{F}_{out} \rangle = -\langle \vec{F}_{sca} \rangle$ y se interpreta a \vec{F}_{sca} como un retroceso de la partícula debido a la radiación esparrada.

El promedio temporal del transporte de momento debido a la radiación esparrada es [38]

$$\langle \vec{F}_{out} \rangle = \int r^2 d\Omega \frac{1}{2} \text{Re}(\vec{E}_{rad}^* \times \vec{B}_{rad}) \quad (2.133)$$

$$= \frac{k^4}{8\pi\varepsilon_0} \int d\Omega \hat{k}_s \left| \sum_{j=1}^N \{ \vec{p}_j(0) - \hat{k}_s [\hat{k}_s \cdot \vec{p}_j(0)] \} e^{-ik\hat{k}_s \cdot \vec{r}_j} \right|^2, \quad (2.134)$$

donde se asume que la superficie de integración tiene radio $r \gg \lambda = 2\pi/k$, y se retienen solo los términos de $O(r^{-1})$ en \vec{E} y \vec{B} . Si se compara con la ecuación (2.119) podemos notar que

$$\langle \vec{F}_{sca} \rangle = -\frac{\varepsilon_0}{2} C_{sca} |\vec{E}_{inc,0}|^2 \overline{\cos \theta} \hat{k}. \quad (2.135)$$

Entonces sustituyendo la ecuación (2.131) con (2.135) en la ecuación (2.129) se obtiene

$$\langle \vec{F}_{rad} \rangle = \frac{\varepsilon_0 |\vec{E}_{inc,0}|^2}{2} (C_{ext} - C_{sca} \overline{\cos \theta}) \hat{k}. \quad (2.136)$$

El lector seguramente ya identificó que esta expresión conduce a la definición de un vector de eficiencia de presión por radiación, denotado con \vec{Q}_{PR} , de tal manera que

$$\langle \vec{F}_{rad} \rangle = \vec{Q}_{PR} \pi a_{eff}^2 \frac{\varepsilon_0 |\vec{E}_{inc,0}|^2}{2}. \quad (2.137)$$

Es claro que $\vec{Q}_{PR} \cdot \hat{k}$ es lo que antes se definió como el factor de eficiencia de presión por radiación $Q_{PR} = Q_{ext} - \overline{Q_{sca} \cos \theta}$.

Con esto se cierra el capítulo de marco teórico, el cual contiene la información necesaria y lo más compacta posible, que será de utilidad para el análisis de los resultados expuestos en el capítulo 4. En el siguiente capítulo se hace una revisión bibliográfica sobre partículas porosas de oro y se presenta el modelo propuesto de nanopartícula esférica porosa de oro.

Capítulo 3

Modelado de NPs de Au porosas aisladas y en arreglo hexagonal

3.1 DDSCAT

La implementación computacional de DDA es el programa DDSCAT desarrollado por Bruce T. Draine y Piotr J. Flatau. Para este trabajo se utilizó la versión 7.3.3 y 7.3.2. El uso de este programa proporciona distintas ventajas, por ejemplo, tiene la capacidad de generar automáticamente un arreglo de dipolos dispuestos en un mallado cúbico, que represente una variedad de blancos con distintas geometrías, como esferas, elipsoides, cilindros, entre otros. Además permite el cálculo de las propiedades ópticas de arreglos de partículas en una dimensión y en dos dimensiones gracias a las distintas subrutinas con las que cuenta. Con DDSCAT se puede calcular lo siguiente:

- Eficiencias ópticas:

$$- Q_{abs} = C_{abs}/\pi a_{eff}^2,$$

$$- Q_{sca} = C_{sca}/\pi a_{eff}^2,$$

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

- El vector de eficiencia de presión por radiación

$$\vec{Q}_{PR} = \frac{\vec{F}_{rad}}{\pi a_{eff}^2 u_{rad}},$$

donde u_{rad} es el promedio temporal de la densidad de energía de la onda plana incidente.

- Los elementos de la matriz de Mueller M_{ij} .
- El campo cercano.

En el capítulo 4 se presentará el análisis de las eficiencias y campo de una nanopartícula esférica porosa de oro, considerando que los poros podrían estar llenos de un material distinto al del medio exterior a la partícula o contener el mismo material. Para el medio exterior se han considerado el aire y agua. Para realizar los cálculos el programa necesita las funciones dieléctricas o los índices de refracción de los materiales que se quieren modelar. Para eso necesita un archivo de entrada que contenga uno de estos dos en función de la longitud de onda (en micras). La función dieléctrica para el oro se ha tomado de los datos de Johnson & Christy para el material en bulto [48], para el agua se consideró un índice de refracción $m = 1.33$ y para el aire $m = 1.00029 \approx 1.00$. Además también necesita el radio efectivo del blanco dado por la ecuación (2.120). Más adelante se presentarán los detalles del radio efectivo utilizado para las distintas porosidades de las partículas.

Como se mencionó, DDSCAT cuenta con varias subrutinas que permiten realizar cálculos para partículas aisladas de distintas geometrías, un blanco finito compuesto de distintas partículas o un blanco periódico 1-D o 2-D. En este trabajo se han aprovechado las siguientes subrutinas:

- SPHERES_N, ésta permite crear un arreglo de N esferas sólidas. Se ha utilizado para generar una esfera sólida de oro de radio 100 nm, y la TUC de esferas sólidas del arreglo hexagonal.
- FROM_FILE, con ésta se ingresa en un archivo de entrada la posición de los dipolos y la composición de éstos. Es útil cuando la geometría no es una de las que DDSCAT incluye o en el caso de tener un blanco con distintas composiciones, que en este trabajo se usó por ambas razones.
- SPHRN_PBC, genera un arreglo periódico 1-D o 2-D de N esferas. Fue utilizada para generar el arreglo hexagonal de nanopartículas esféricas sólidas de oro.

- FRMFILPBC, de un archivo de entrada con las posiciones y composiciones de los dipolos genera un arreglo periódico 1-D o 2-D, con éste se generó el arreglo periódico hexagonal.

3.2 Soluciones a la Extinción de una partícula

La teoría de Mie es la solución analítica más general a la extinción de la luz por una partícula esférica de un radio arbitrario R menor que la longitud de onda del campo incidente y bajo un ambiente no absorbente. Por otro lado, la teoría de medio efectivo sirve para modelar el índice de refracción de un medio con incrustaciones de diferente material. Combinando Teoría de Mie y de medio efectivo ha sido posible estudiar el comportamiento general de sistemas porosos [10–12]. En esta sección se describen los aspectos generales de ambas. También se presentan algunos resultados usando teoría de Mie para su comparación con DDA.

En 1908 Gustav Mie publicó su artículo del esparcimiento de la luz por partículas esféricas absorbentes, con el objetivo de explicar los efectos en la coloración de las soluciones de oro. Este trabajo ha sido de gran utilidad después de más de un siglo desde su publicación. En libros como el escrito por Bohren [1] se centran en detallar las matemáticas y los resultados de la teoría de Mie. En el libro escrito por Hergert & Wriedt [39] se presenta la teoría desde un punto de vista histórico y centrado en las aplicaciones que ha tenido. Un resumen de los detalles matemáticos de esta teoría se presentan en el apéndice B .

Esta teoría en la actualidad tiene distintos usos, por ejemplo para determinar el tamaño de NPs sintetizadas según lo expuesto en el estudio de Nadjari et al. [40]. También como complemento de resultados experimentales y métodos numéricos como FDTD para determinar las posiciones de las resonancias del plasmón de superficie localizados LSPR, tal como se muestra en el trabajo de Alebrahim et al. [41]. Otro uso es la validación de métodos numéricos como DDA que se expone en el trabajo de Yao et al. [16]. También se ha extendido la teoría de Mie para calcular las propiedades ópticas de partículas no esféricas con éxito, esto se observa en el trabajo de Aluhaybi et al. [42].

Usando la teoría de Mie es posible encontrar las eficiencias ópticas de una esfera.

La eficiencia de extinción y de esparcimiento (a términos de orden x^4) están dadas por [1]

$$Q_{ext} = 4x \operatorname{Im} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \left[1 + \frac{x^2}{15} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \frac{m^4 + 27m^2 + 38}{2m^2 + 3} \right] \right\} + \frac{8}{3} x^4 \operatorname{Re} \left\{ \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \right\}, \quad (3.1)$$

$$Q_{sca} = \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2, \quad (3.2)$$

donde x es el parámetro de tamaño y m el índice de refracción complejo relativo al índice del medio. Éstos están definidos por

$$x = \frac{2\pi n_m a}{\lambda}, \quad m = \frac{\tilde{n}}{n_m}. \quad (3.3)$$

donde \tilde{n} es el índice de refracción complejo del material, en este caso el oro y n_m es el índice de refracción del medio circundante. La eficiencia de absorción Q_{abs} es $Q_{ext} - Q_{sca}$. Si $|m|x \ll 1$, el coeficiente de $(m^2 - 1)/(m^2 + 2)$ en el primer término de (3.1) es aproximadamente uno. Con esta restricción, la eficiencia de absorción es [1]

$$Q_{abs} = 4x \operatorname{Im} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\} \left[1 + \frac{4x^3}{3} \operatorname{Im} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\} \right]. \quad (3.4)$$

Vemos que la Q_{abs} va a la primer potencia del parámetro de tamaño x mientras que Q_{sca} va a la cuarta potencia. Entonces, para partículas pequeñas comparadas con la longitud de onda, Q_{abs} es mayor que Q_{sca} . La solución de Mie también nos dice que para partículas más pequeñas que la longitud de onda incidente, es decir con $x \rightarrow 0$ y con $|m|$ finito, el coeficiente a_n domina si ocurre que [1]:

$$m^2 = -\frac{n+1}{n}, \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (3.5)$$

A la frecuencia donde la ecuación (3.5) se satisface de manera aproximada existe un máximo o resonancia. Los modos normales asociados a estas frecuencias son los modos de superficie. El orden más bajo corresponde a $n=1$, es uniforme a través de la esfera y se le conoce como *modo dipolar*. Entonces, de acuerdo a la ecuación (3.5), para partículas pequeñas, se tiene que:

$$m^2 = \left(\frac{\tilde{n}}{n_m} \right)^2 = -2. \quad (3.6)$$

Ahora, la relación entre el índice de refracción y la función dieléctrica del material está dado por $n^2 = \varepsilon$. Por lo tanto, se tiene que:

$$\varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = -2\varepsilon_m, \quad (3.7)$$

donde ε_m es la permitividad del medio circundante. Esto no es más que la condición de Fröhlich para la resonancia dipolar. De ésta podemos deducir que cuando la parte real de la función dieléctrica del material es -2 veces la permitividad del medio la partícula entra en resonancia induciendo el modo dipolar. Si la parte imaginaria de la función dieléctrica es pequeña, la resonancia adquirirá una forma estrecha y definida. Si la parte imaginaria es grande entonces la resonancia tomará una forma más ancha y menos definida.

Para $n = 2$ se excita el modo cuadrupolar. La relación en este caso es:

$$\varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = -\frac{3}{2}\varepsilon_m. \quad (3.8)$$

La resonancia de este modo para partículas metálicas, en nuestro caso el oro, esta resonancia se encuentra en longitudes de onda menores a la resonancia dipolar.

Nosotros hemos usado la teoría de Mie para sustentar el uso del método DDA. En la Figura 3.1 se muestran los espectros de las eficiencias ópticas para una partícula esférica de oro de radio 100 nm que se encuentra inmersa en aire usando la teoría de Mie y DDA. Se utilizó el programa MiePlot para obtener el espectro de la teoría de Mie. Los resultados de DDA se obtuvieron del programa DDSCAT. Se utilizaron 267761 dipolos, lo que lleva a una distancia interdipolar de 2.5 nm. Podemos observar que, a longitudes de onda entre 250 nm y 500 nm la teoría de Mie y DDA coinciden bastante bien para las tres eficiencias. A longitudes de onda mayores a 500 nm, se observa que la eficiencia de absorción usando DDA se sobreestima en comparación con teoría de Mie. Esto se debe a que, cuando la parte imaginaria de la función dieléctrica es grande, los dipolos en la superficie absorben energía del campo externo [35]. La manera de corregir la sobre estimación es disminuyendo la distancia de separación entre dipolos, lo que resulta en un incremento en el número de dipolos. Sin embargo, la cantidad de dipolos que utilizamos nos permitió cumplir con el criterio de precisión ($|m|kd < 0.5$) para cada caso. Dado que de manera cualitativa ambos espectros coinciden (Mie y DDA), es decir, el error absoluto se mantiene por debajo del 15 %, tomamos como válida la cantidad de dipolos utilizado para representar la partícula.

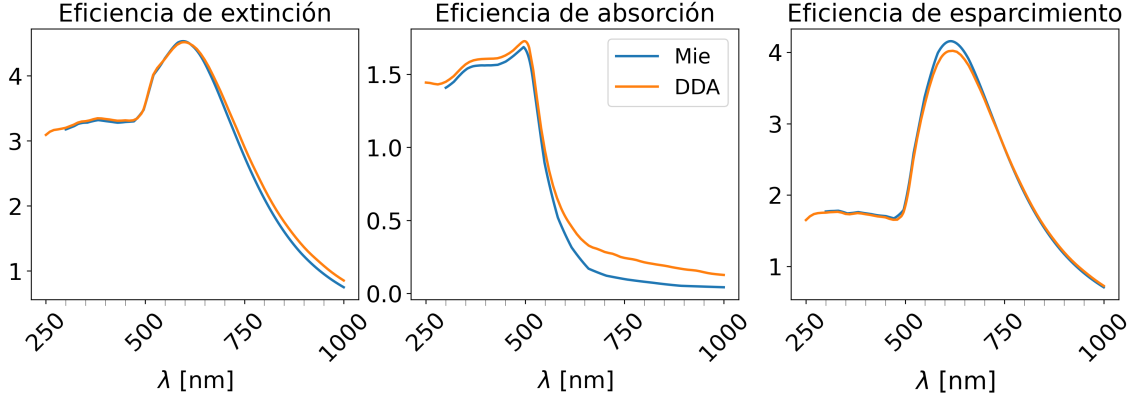


Figura 3.1: Eficiencias ópticas de una partícula esférica de oro de radio $a = 100$ nm obtenidas con la teoría de Mie, línea de color azul, y con el método DDA, en color naranja.

La teoría de Mie no tiene una extensión a partículas porosas, sin embargo la combinación más usual para este problema es usar teoría de medio efectivo para calcular el índice de refracción de una partícula porosa e introducirla en la teoría de Mie.

La teoría de medio efectivo fue desarrollada por Maxwell Garnett en 1904 para estudiar la interacción de un campo electromagnético con una solución coloidal de micropartículas de oro. Su idea se basa en modelar el sistema, micropartículas + solución, con un índice de refracción que represente el sistema como un medio homogéneo, es decir, con un índice de *refracción efectivo*. Aquí presentamos las ecuaciones más importantes de la teoría de medio efectivo y en el apéndice C una simplificación de la deducción de la ecuación de Maxwell-Garnett.

Consideremos N inclusiones con forma esférica de radio a con permitividad ε_i incrustadas en un volumen V de permitividad ε_h . El volumen específico para cada partícula es $v = V/N$ y la fracción de volumen de las inclusiones es $f = (4\pi/3)(a^3/v)$. La permitividad efectiva, de acuerdo con la teoría de Maxwell-Garnett es [43]:

$$\varepsilon_{MG} = \varepsilon_h \frac{1 + 2f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h}}{1 - f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h}} = \varepsilon_h \frac{\varepsilon_h + \frac{1+2f}{3}(\varepsilon_i - \varepsilon_h)}{\varepsilon_h + \frac{1-f}{3}(\varepsilon_i - \varepsilon_h)}. \quad (3.9)$$

En caso de tener un medio que contiene inclusiones de distintos materiales con permitividades ε_n y fracciones de volumen f_n , se determina la permitividad efectiva de Bruggeman

ε_{BG} [43], usando

$$\sum_{n=1}^N f_n \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_{BG}}{\varepsilon_n + 2\varepsilon_{BG}} = 0 \quad \text{con} \quad \sum_{n=1}^N f_n = 1. \quad (3.10)$$

Las ecuaciones (3.9) y (3.10) son la base de la teoría de *medio efectivo*. Su empleo se ha generalizado para el caso de materiales no homogéneos, tal como se describe en el trabajo de Niklasson et al. [44], donde además determinaron el límite de aplicabilidad de la teoría en función de la fracción de llenado, mostrando que para MG $f = 0.7$ y para BG $f = 0.5$ los resultados son aceptables. Aspnes [47] observó las limitaciones al no considerar los efectos de retardamiento. También se ha extendido al caso de incrustaciones no esféricas expuesto en la investigación realizada por Kfoury et al. [45], ellos consideraron la orientación de incrustaciones en forma de esferoides. En el trabajo de Battie et al. [46] realizaron exitosamente una modificación a la teoría de medio efectivo para incrustaciones de oro en forma de esferoides que concordó con mediciones experimentales. Estas investigaciones muestran tanto el uso exitoso como las limitaciones de la teoría de medio efectivo para describir las propiedades ópticas de un volumen con incrustaciones.

3.3 Modelo de nanopartícula esférica porosa

Con base en la revisión bibliográfica presentada en el capítulo 1, proponemos estudiar las propiedades ópticas de una nanopartícula esférica de oro porosa (SPGN por sus siglas en inglés). Se consideran poros de forma paraboloidal, distribuidos de manera radial y uniforme en la esfera. La elección de la forma y la distribución permite alargar o recortar la profundidad del poro, de tal manera que, a la máxima profundidad de los poros, éstos se conectan en el centro. En la superficie de la esfera los poros tienen superficie circular de radio 10 nm. Las PGN's sintetizadas por distintos grupos de investigación tienen poros conectados en su superficie, dando lugar a "canales" entre ellos, ese caso lo hemos omitido sin embargo, como se verá a continuación, se ha elegido la cantidad de poros de tal manera que la porosidad superficial pueda ser modelada de acuerdo a las PGN's de laboratorio.

Para conseguir modelar la porosidad de una PGN primero realizamos un análisis de una imagen SEM de los resultados de la síntesis de Kosinova et al. [7]. El objetivo fue determinar el porcentaje de material sólido y de porosidad de la PGN. Cabe recalcar que

nuestro análisis solo da información superficial de la PGN. Se tomó la imagen SEM original del artículo, Figura 3.2 a), después se dividió en secciones del mismo tamaño, véase Figura 3.2 b). Las imágenes que se analizaron corresponden a aquellas que contienen solamente material poroso, esto es, los recuadros de la Figura 3.2 b) etiquetados con 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8. Aquellas en donde se ve el fondo negro fueron ignoradas.

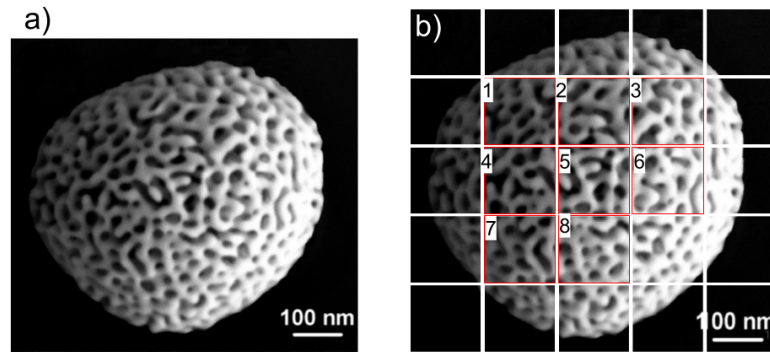


Figura 3.2: a) Imagen SEM tomada de subfigura (a) de la Figura 1 del artículo de Kosinova et al. (2018) b) imagen dividida en 25 secciones del mismo tamaño en pixeles, se resaltan en rojo y enumeran aquellas secciones que contienen solamente información de la PGN.

Se desarrolló un código computacional escrito en lenguaje python para el análisis de las imágenes que consiste en lo siguiente. Primero, se da como dato de entrada el archivo con extensión .png que contiene la imagen en escala de grises. Posteriormente se asigna un umbral para determinar si un pixel es claro u oscuro, los pixeles claros se atribuyen al material y los oscuros a los poros. A los pixeles claros se les asigna el color blanco y a los oscuros el color negro, de esta manera se puede reconstruir la imagen original con pixeles blancos y negros, véase la Figura 3.3 b). Finalmente, cuenta la cantidad de pixeles blancos y negros para obtener el promedio de éstos en la imagen de análisis. En la tabla 3.1 se muestran los porcentajes para cada sección analizada y el promedio encontrado.

El promedio de porosidad "superficial" de una PGN sintetizada por Kosinova et al. es del 30.3 %, por lo que proseguimos a modelar una PGN con una cantidad de poros que iguale o aproxime este porcentaje.

Con el análisis ya realizado de la porosidad superficial de una PGN, se procede a crear el modelo propuesto, una esfera con poros de forma paraboloidal radiales distribuidos

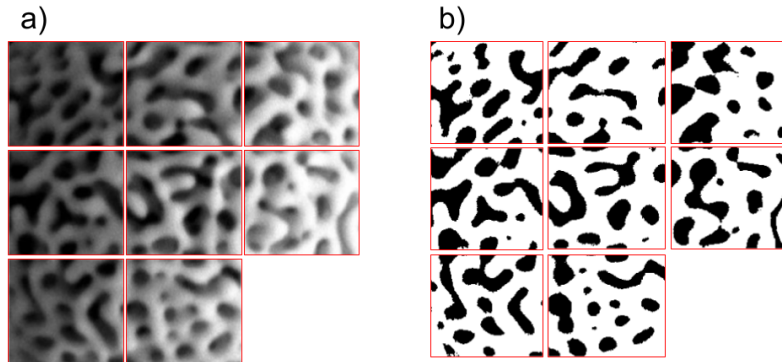


Figura 3.3: Reconstrucción de las imágenes analizadas, en a) las imágenes originales, en b) la reconstrucción realizada con el código en python.

Tabla 3.1: Porcentaje de pixeles blancos y negros en cada sección analizada. En la última fila se coloca el promedio de pixeles blancos y negros.

Sección	% Blanco	% Negro
1	65.8	34.1
2	77.3	22.6
3	71.7	28.3
4	63.5	36.5
5	68.2	31.8
6	70.3	29.7
7	68.9	31.1
8	71.0	28.9
Promedio	69.7	30.3

uniformemente. Entonces, el primer paso es crear la esfera discretizada por dipolos puntuales. Aprovechando la alta simetría se decidió trabajar con un octante, de esta manera se optimizaron los tiempos de cómputo.

La subrutina FRMFILE de DDSCAT [49], permite ingresar un arreglo de puntos (dipolos) que representen la geometría a modelarse. La estructura del archivo de entrada es el siguiente:

$$i \ x_i \ y_i \ z_i \ compx \ compy \ compz$$

donde i etiqueta el i -ésimo dipolo, (x_i, y_i, z_i) es la posición y $compx$, $compy$, $compz$ define la composición del material en la dirección x , y y z respectivamente. Se trabaja con mate-

riales isotrópicos, por lo que la composición es igual en las tres direcciones. El parámetro de composición ayuda a distinguir si un dipolo pertenece al material sólido, en este caso el oro, y se etiqueta con el número 1, o si este pertenece al material del poro, etiquetado con el número 2.

En primer lugar se crea el espacio de trabajo discreto, es decir, una región cubica representada por puntos, las posiciones de los puntos están dadas por (x_i, y_i, z_i) tal que $x_i, y_i, z_i \in \mathcal{Z}$, véase la Figura 3.4 a). Elegir la posición como números enteros no es arbitrario pues DDSCAT pide que sea de esta manera. La elección de la cantidad de puntos se basó en dos consideraciones: que sea una cantidad lo suficientemente grande para representar a una esfera lo más suave posible pero no demasiado grande para que exceda el poder computacional y que la distancia interdipolar permita representar la forma y tamaño de poros que se simularon. Para lograrlo se decidió que la esfera de radio 100 nm fuese representada por una esfera discreta de radio 40 puntos, en términos de distancia interdipolar esto significa que entre punto y punto hay 2.5 nm. El espacio de trabajo se creó usando 45 puntos por lado, para asegurar que cualquier punto que pertenezca a la esfera sea considerado.

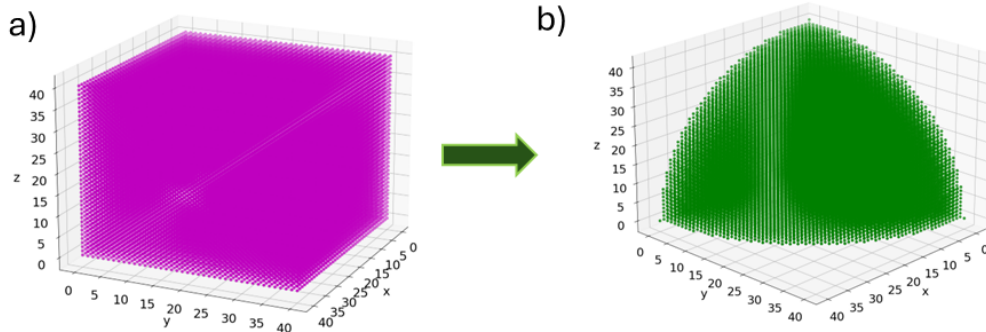


Figura 3.4: a) Espacio cúbico del octante positivo del sistema coordenado discretizado en puntos, b) octante de una esfera discretizada en puntos de radio 40 puntos.

Ya que se tiene el espacio de trabajo cúbico en el octante positivo, se procede a crear un octante de la esfera. Con la ecuación de la esfera $x^2 + y^2 + z^2 \leq R^2$, con R el radio de la esfera en unidades de dipolos, nos aseguramos que todos aquellos puntos que se encuentren sobre o dentro del octante sean considerados, véase la Figura 3.4 b). Entonces, las posiciones de los puntos dentro y sobre la esfera se guardan en un archivo y además se

les coloca la etiqueta de composición del oro, 1.

Ahora, se procede a generar los poros dentro de la esfera. La geometría seleccionada para los poros es de un paraboloide de revolución, cuya ecuación en coordenadas cartesianas está dada por

$$[(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2] a = (z - z_0), \quad (3.11)$$

donde (x_0, y_0, z_0) define la posición del vértice del paraboloide, y a es la constante que define el ancho. En este caso solo se variará la profundidad del poro, por lo que el paraboloide estará centrado en el eje z , de esta manera $x_0 = 0$, $y_0 = 0$ y z_0 especifica la profundidad del poro en la esfera. Por otro lado, queremos que el paraboloide tenga siempre el mismo radio en la superficie sin importar la profundidad de éste, por lo que el parámetro a se establece como

$$a = \frac{R - z_0}{r^2},$$

donde R es el radio de la esfera y r el radio del poro en la superficie.

Para crear los poros en el octante se pide que aquellos puntos que cumplan con la ecuación del paraboloide (3.11), tengan en la etiqueta de la composición el número 2, que corresponde al material con el cual se llenan los poros, nosotros hemos considerado aire o agua.

La ecuación (3.11) describe un único poro, pero se requiere una distribución de poros sobre una esfera. La manera más sencilla de lograrlo es utilizar la misma ecuación del paraboloide, rotando el sistema coordenado.

El procedimiento es el siguiente: primero se rotan los ejes coordenados un ángulo ϕ alrededor del eje z , como se muestra en las Figuras 3.5 a) y b), lo que genera un sistema coordenado primo. Luego, se rotan los ejes primos un ángulo θ alrededor del eje x' , obteniendo un sistema bi-primo, véase la Figura 3.5 c). En este sistema bi-primo se aplica la ecuación del paraboloide, generando así un nuevo poro.

Para distribuir los poros de manera uniforme, se divide el ángulo polar θ en p particiones, de modo que entre los ejes de simetría de los paraboloides haya un arco angular de $\pi/2p$. Los paraboloides se generan mediante rotaciones combinadas de acuerdo con esta partición, en un orden que, aunque parece inverso al ilustrado en la Figura 3.5, sigue el mismo principio.

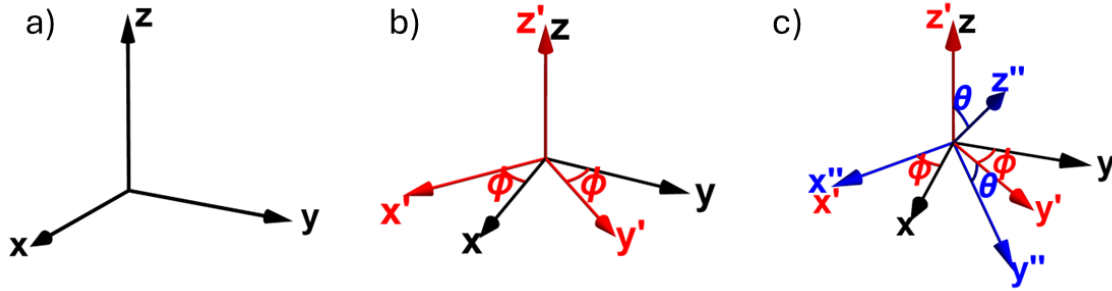


Figura 3.5: Esquema de la rotación de los ejes para construir los poros de forma paraboloidal. a) Sistema de coordenadas original. b) En rojo, el sistema primo rotado un ángulo ϕ alrededor del eje z . c) En azul, el sistema coordenado bi-primo rotado un ángulo θ alrededor del eje x' . El paraboloides tiene como eje de simetría el eje z'' .

El primer paraboloides, llamado paraboloides base, no se rota y su eje de simetría coincide con el eje z . Los siguientes se construyen rotando primero un ángulo $\theta = n\pi/2p$ alrededor del eje x' , y luego múltiples veces en el eje z , con ángulos de la forma $\phi_k = k\pi/2n$, donde $k = 0, 1, \dots, 2n - 1$. Por ejemplo, en la primera fila de poros (inmediatamente adyacentes al paraboloides base), se rota un ángulo $\theta = \pi/2p$ y se realizan dos rotaciones en z : $\phi = 0$ y $\phi = \pi$. En la segunda fila, con $\theta = 2\pi/2p$, se efectúan cuatro rotaciones: $\phi_k = k\pi/4$ con $k = 0, 1, 2, 3$, y así sucesivamente.

En general, para cada paso n en θ , con $\theta_n = n\pi/2p$, se realizan $2n$ rotaciones en el eje z :

$$\phi_k = \frac{k\pi}{2n},$$

con $k = 0, 1, \dots, 2n - 1$. Cuando $n = p$, se alcanza la parte inferior del octante (el plano xy) y el número de paraboloides generados en esa “tapa” es igual al de las filas laterales, véase la Figura 3.6 a) y b).

Aunque el procedimiento parece implicar primero una rotación sobre el eje x y luego sobre el eje z , en realidad es al revés. Para comprobarlo, se invita al lector a realizar el experimento manual: tome tres plumas de colores distintos para representar los ejes coordenados. Primero rote el sistema alrededor del eje z , y luego alrededor del nuevo eje x' ; observará que el eje z resultante se inclina dentro del octante. Si se invierte el orden (primero rotar en x , luego en z), el eje z final permanece siempre en el mismo plano, sin inclinarse adecuadamente. Esto demuestra la importancia del orden en las rotaciones para

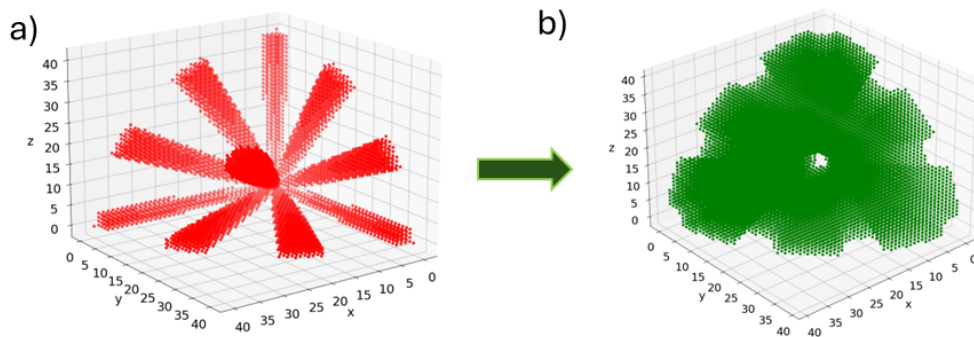


Figura 3.6: Distribución de paraboloides discretizados, a) puntos de los paraboloides, b) octante de la esfera sin los puntos que corresponden a los paraboloides de a).

orientar correctamente los paraboloides.

Para cada paraboloides creado, a los puntos que se encuentran dentro o sobre la superficie del poro se les cambia la etiqueta de la composición por el número 2. Re etiquetar en lugar de solo quitar esos poros nos permite asignar a los poros un material distinto al del medio que rodea la partícula. En el caso que el material del poro y del medio sean iguales se quitan los puntos que corresponden al poro. De manera gráfica en la Figura 3.7 se presentan ambos casos. En la imagen 3.7 a) se muestra el octante de la esfera sin los puntos que corresponden a los poros, esta selección la usaremos cuando el medio externo a la SPGN y los poros sean del mismo material, en la imagen b) se muestran en color verde los puntos que corresponden al material sólido y en rojo los del poro, esta elección permite distinguir el material dentro del poro respecto al medio exterior.

Finalmente, obtenido el octante de la esfera, ya sea sin los puntos que corresponden a los poros o con estos etiquetados de manera distinta que los del material sólido, solo queda reflejarlo en los demás octantes del sistema coordenado para obtener la esfera porosa. En la Figura 3.8 se presenta la esfera porosa en las dimensiones reales del modelo, dado en micrómetros.

Buscamos que la cantidad de poros en la esfera reproduzca, de la mejor manera, el porcentaje de porosidad superficial de una de la partícula sintetizada de la Figura 3.2 a). Para eso se ha considerado lo siguiente: la superficie de la esfera es $S = 4\pi R^2$ y de manera aproximada un poro tiene sección transversal en la superficie de $a = \pi r^2$, por lo que

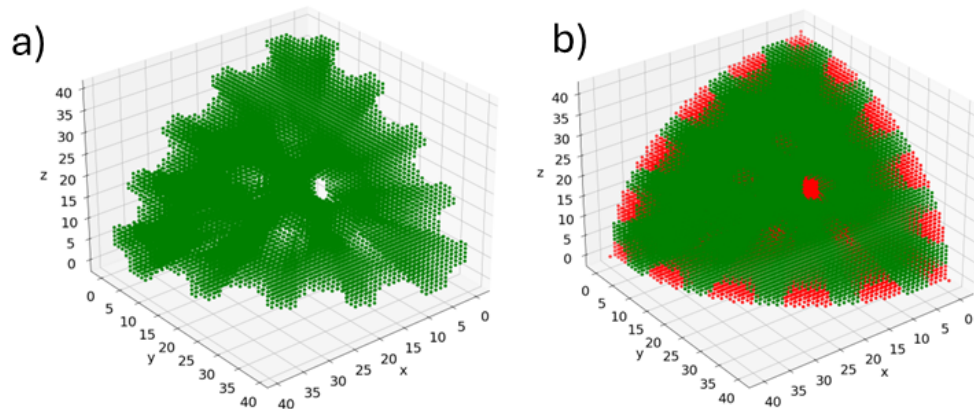


Figura 3.7: Octante de la esfera porosa utilizada en el modelo propuesto con 12.75 poros. a) Octante sin los puntos que pertenecen a los poros de forma paraboloidal, b) octante con los puntos que corresponden al material sólido en color verde y en color rojo los puntos que pertenecen al material dentro de los poros.

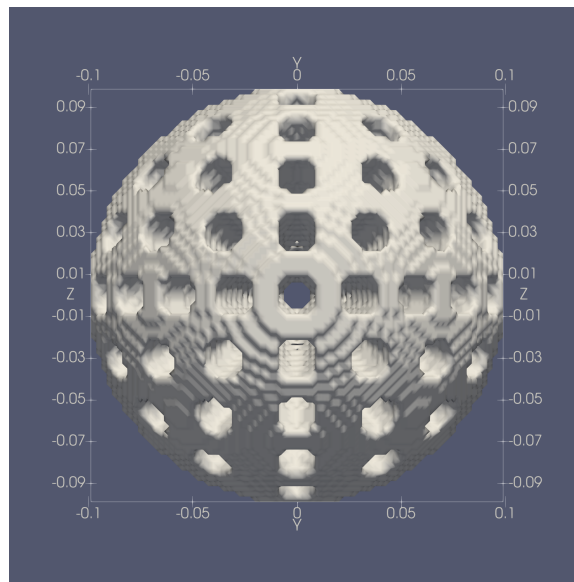


Figura 3.8: Esfera porosa con poros de forma paraboloidal radiales distribuidos uniformemente. La escala está dada en micras.

$A = N\pi r^2$ es el área total de los poros en la superficie donde N es la cantidad de poros. Entonces, la razón entre las áreas es A/S se desea que sea de 0.33, de acuerdo a lo observado en la tabla 3.1, o un aproximado. Por lo tanto, la cantidad de poros ideal está dada por $N = 0.33 S/a$ lo cual da $N = 120$. Sin embargo, con la distribución elegida se pueden tener o 102 poros o 146 poros. La primera da un porcentaje de 25.5% y la segunda de 36.5%. Se

ha elegido la primera, es decir $N = 102$ poros con 25.5% de porosidad en la superficie. La Figura 3.8 muestra los dipolos puntuales que representan a la partícula esférica porosa con 102 poros.

Uno de los objetivos de este trabajo es conocer los cambios que existen en las propiedades ópticas debido a la porosidad. El tamaño de los poros en la superficie de la esfera se mantendrá fijo al igual que la cantidad de poros, de esta manera la única variable que tenemos es la profundidad del poro.

Recordando que z_0 define la profundidad del poro, el cual puede ir desde $z_0 = 0$ nm lo que significa que el poro tiene la misma profundidad que el radio, hasta $z_0 = 100$ nm que representa la ausencia de poro, es decir la partícula sólida. Definir la profundidad como $p = R - z_0$ nos ayuda a un mejor manejo del concepto. También definimos la razón de la profundidad del poro con el radio de la esfera como

$$c = \frac{p}{R}, \quad (3.12)$$

de tal manera que c va de 0 a 1. $c = 0$ representa la esfera sólida. $c = 1$ significa que los poros tienen la máxima profundidad, $p = R$. Debido a que los poros son radiales, cuando alcanzan la máxima porosidad se unen en el centro, como todos se conectan se crea un espacio vacío en el interior de la partícula, resultando en una partícula de oro porosa hueca, véase la Figura 3.9.

En esta investigación se tomó como variable a c , asignándole los valores: $c = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.50, 0.625, 0.75, 0.875, 1.0$. En la Figura 3.10 a), b), c) y d) se muestran los poros en un octante con profundidades $c = 0.125, c = 0.375, c = 0.625, c = 0.875$ respectivamente, desde una vista superior. En la Figura 3.10 e), f), g) y h) se usan las mismas profundidades pero, desde una vista inferior para observar como se van acercando los poros en el centro.

Uno de los parámetros que necesita DDSCAT para realizar los cálculos es el radio efectivo a_{eff} , que es el radio de una esfera sólida de volumen equivalente al volumen de la parte sólida. Se usan dos tipos de arreglos, véase la Figura 3.7. El primero donde se consideran todos los puntos de la esfera pero se hace la distinción entre punto que corresponde al material sólido (etiqueta 1) y punto que corresponde al poro (etiqueta 2).

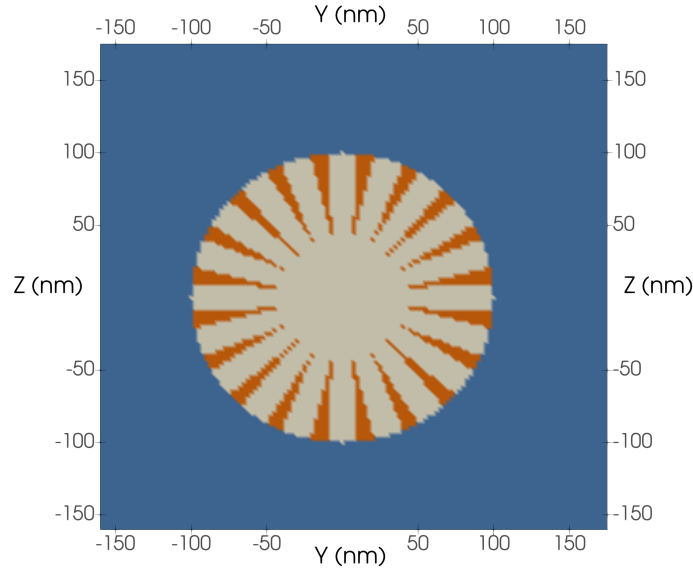


Figura 3.9: Corte transversal en el plano yz de la esfera porosa con $c = 1.0$, en color naranja se muestra el material sólido, en color gris el material de los poros y en color azul el medio circundante a la partícula. A esta profundidad de los poros se observa que en el centro se unen creando un espacio vacío, formando una esfera tipo nanopartícula hueca porosa.

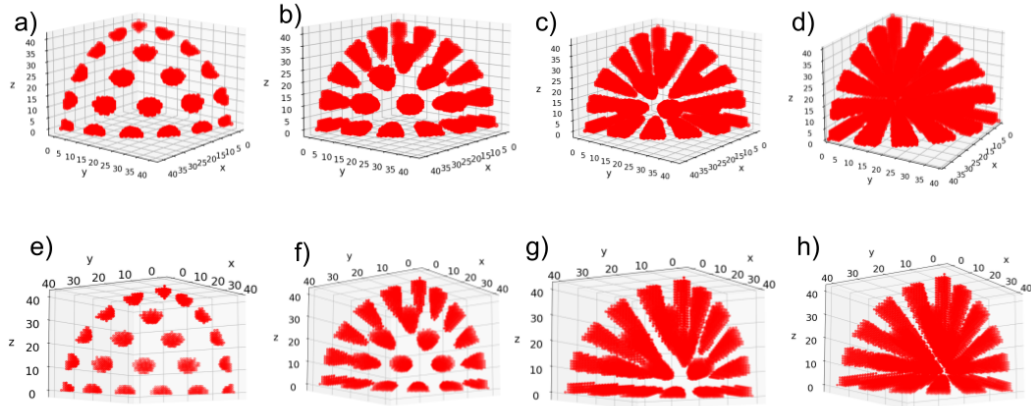


Figura 3.10: Poros con distintas profundidades, las imágenes superiores se muestran desde una vista frontal, las imágenes inferiores desde una vista posterior. Los poros en a) y e) son tal que $c = 0.125$, en b) y f) $c = 0.375$, en c) y g) $c = 0.625$ finalmente en d) y h) $c = 0.875$,

En el segundo caso los puntos que corresponden a los poros se han quitado. Entonces, se tienen dos casos para el radio efectivo. Para el primer caso, al que llamaremos caso *A* el radio efectivo es igual al radio de la esfera $a_{eff} = R$, esto se debe a que el arreglo de puntos, independientemente de su composición, representan una esfera completa. Para el segundo,

Tabla 3.2: La primer columna tiene la razón entre profundidad de poro y el radio de la esfera. En la segunda columna el número de puntos que corresponden a material sólido. La tercera columna tiene el número de puntos que discretiza a los poros. En la cuarta y quinta columna los porcentajes de puntos que corresponde a material sólido y a poros respectivamente. En la sexta columna está el radio efectivo del material sólido que queda en la SPGN, (caso B).

c	N sólido	N Poros	%Sólido	%Poros	a_{eff}^* (μm)
0.0	267761	0	100	0	0.100
0.125	257705	12056	95.5	4.5	0.09847
0.25	242939	24822	90.73	9.27	0.09680
0.375	229941	37820	85.88	14.12	0.09505
0.50	217295	50466	81.15	18.85	0.09327
0.625	204681	63080	76.5	23.5	0.09183
0.75	191579	76182	71.55	28.45	0.08943
0.875	178845	88916	66.79	33.21	0.08741
1.0	168644	99117	62.89	37.01	0.08750

el caso B , el radio efectivo no coincide con el radio de la esfera, sino que debe ser menor ya que los puntos representan una esfera con espacios huecos, $a_{eff}^* = (\zeta V)^{1/3}$, donde ζ es el porcentaje de la parte sólida y V el volumen total de la esfera ($V = 4\pi R^3/3$). En la tabla 3.2 se muestran la cantidad de puntos que corresponden al material sólido, a los poros y el porcentaje "volumétrico". Además en la tabla 3.2 se muestran los radios efectivos para las distintas profundidades en el caso B.

3.4 Modelado del arreglo hexagonal de nanopartículas porosas

Con base en los resultados de Kong et al. [26], también se quiere entender el comportamiento de un arreglo hexagonal de SPGNs. Para esto se ha decidido simular el arreglo periódico usando DDA, con el objetivo de calcular las eficiencias ópticas, la reflexión, transmisión y absorción y el campo cercano.

DDSCAT permite arreglos periódicos bidimensionales con la restricción de que éstos deben tener vectores de la red L_y y L_z ortogonales, específicamente en el plano yz . Entonces, es necesario proponer una celda unitaria (TUC) que reproduzca el arreglo hexagonal con esta consideración.

Se encontró que la mejor celda unitaria, véase la Figura 3.11, se compone de dos SPGN con

posiciones:

$$\vec{r}_0 = (0, 0, 0), \quad \vec{r}_1 = (0, D \cos(\pi/3), D \sin(\pi/3)), \quad (3.13)$$

donde D es la distancia de separación de centro a centro de las SPGN. Los vectores de la red están dados por

$$\vec{L}_y = (0, D, 0), \quad \vec{L}_z = (0, 0, 2D \sin(\pi/3)). \quad (3.14)$$

En la sección de resultados se presentarán los cálculos para la TUC, esto con el

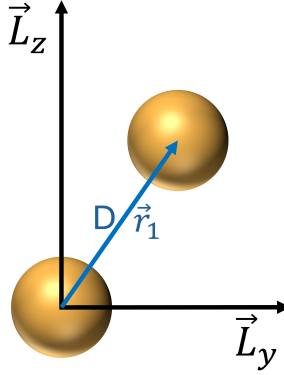


Figura 3.11: Celda unitaria (TUC) del arreglo hexagonal con periodicidad a lo largo del eje y y z . Se coloca en el centro de la esfera inferior el origen de coordenadas. El parámetro de red es D .

fin de establecer un parámetro de red ideal en el cual la interacción entre las SPGN sea relevante, pues suponemos que a $D = 500\text{nm}$ el comportamiento óptico de las SPGN será igual que a la de una SPGN aislada.

La celda unitaria también tiene un radio efectivo, el caso donde la SPGN contiene tanto los puntos del material sólido como los puntos de los poros, caso A , el radio efectivo de la TUC es

$$a_{eff} = \left(\frac{3}{4\pi}V\right)^{1/3} = \left(\frac{3}{\pi}2\frac{4\pi}{3}R^3\right)^{1/3} \quad (3.15)$$

$$= R(2)^{1/3} \quad (3.16)$$

como $R = 0.100 \mu\text{m}$, $a_{eff} = 0.100(2)^{1/3} \mu\text{m}$. Para las SPGN donde se omiten los puntos de los poros, caso B , el radio efectivo es $a_{eff} = a_{eff}^*(2)^{1/3}$, donde a_{eff}^* está dado en la tabla 3.2.

Ya que se tiene la celda unitaria es posible representar el arreglo hexagonal, véase la Figura 3.12. En la figura se ha resaltado con color azul las esferas que corresponden a la TUC, cabe aclarar que aunque parte de la esfera en el origen se encuentre fuera del rectángulo que representa la TUC, en el cálculo ésta se toma completa, la elección de que el origen de coordenadas coincida con el centro de la esfera es mera conveniencia.

En el capítulo 4, se mostrarán las eficiencias ópticas del arreglo hexagonal. Esta

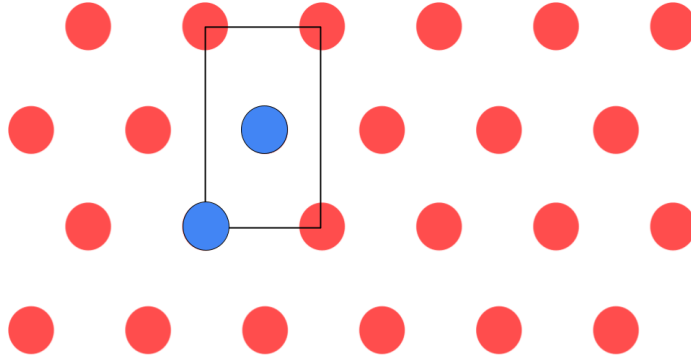


Figura 3.12: Arreglo periódico hexagonal. El rectángulo negro corresponde a la celda unitaria y los círculos en azul a las esferas en la misma.

se calculan usando

$$Q_x = \frac{C_x}{\pi a_{eff}^2}, \quad \text{donde } x = \text{ext, abs, sca.} \quad (3.17)$$

El radio efectivo corresponde al de la celda unitaria, definido como el radio que tendría una esfera cuyo volumen sea igual que el del volumen sólido en la celda.

3.5 Función dieléctrica del Au

En general, la función dieléctrica y la conductividad de metales son números complejos de la manera $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ y $\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega)$. Una forma de medir experimentalmente la función dieléctrica de un material es indirectamente a través de medir el *índice de refracción complejo* $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ del medio, donde $k(\omega)$ es el *coeficiente de extinción*. De manera explícita las relaciones entre la parte real e imaginaria de la función

dieléctrica y el índice de refracción son

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= n^2 - k^2, \\ \varepsilon_2 &= 2nk, \\ n^2 &= \frac{\varepsilon_1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}, \\ k &= \frac{\varepsilon_2}{2n}.\end{aligned}\tag{3.18}$$

Hay que prestarle cierta atención al coeficiente de extinción k ya que éste determina la absorción óptica de las ondas electromagnéticas propagándose en el material, además se relaciona con el coeficiente de absorción de la ley de Beer, $I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$ donde I es la intensidad de la luz que se propaga, I_0 la intensidad de la onda incidente y α el *coeficiente de absorción*. La relación es

$$\alpha(\omega) = \frac{2k(\omega)\omega}{c}.\tag{3.19}$$

Por lo tanto, ε_2 se relaciona con la absorción del medio. Por otro lado, si $|\varepsilon_1| \gg |\varepsilon_2|$ entonces la parte real es predominante y n determina la disminución de la velocidad de las ondas que se propagan en el material respecto a su velocidad en el vacío debido a la polarización del material y está principalmente determinado por ε_1 .

Para encontrar una expresión analítica de la función dieléctrica se utiliza el modelo de plasma. Este consiste en modelar como un gas a los electrones libres que se mueven en contra de un fondo de núcleos de iones positivos. En este modelo no se consideran los detalles del potencial de celda o de la interacción entre electrones. Lo que si se toma en cuenta es que los electrones de la nube electrónica sufren de colisiones, estas colisiones se caracterizan con una frecuencia de colisión $\gamma = 1/\tau$, con τ el tiempo de relajación, este tiempo es distinto para cada material.

Resolviendo la ecuación de movimiento se encuentra que el desplazamiento de los electrones contribuye a la polarización total del material, tal que $\vec{P} = -ne\vec{r}$, con n el número de electrones por unidad de volumen, entonces

$$\vec{P} = -\frac{ne^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)}\vec{E}.\tag{3.20}$$

Sustituyendo la ec. (3.20) en (2.2),

$$\vec{D} = \left(\varepsilon_0 - \frac{ne^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \right) \vec{E} = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \vec{E},\tag{3.21}$$

donde se define la frecuencia de plasma como $\omega_p^2 = ne^2/\epsilon_0 m$. De la ecuación anterior se obtiene la función dieléctrica usando el modelo de plasma

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (3.22)$$

esta función dieléctrica es la expresión propuesta en el modelo de Drude.

En este trabajo reportamos nuestros resultados en función de la longitud de onda, por lo que, considerando que $\omega = 2\pi c/\lambda$, se define una longitud de onda de plasma como $\lambda_p = 2\pi c/\omega_p$ y por lo tanto la ec. (3.22) se escribe como

$$\epsilon(\lambda) = 1 - \frac{\xi^2 \lambda^2}{\lambda_p^2 (\xi^2 + i\gamma \xi \lambda)} = \epsilon_{Drude}, \quad (3.23)$$

con $\xi = 2\pi c$. El modelo de plasma no considera las transiciones interbanda de los electrones. En la investigación de Johnson & Christy, 1972 [48], se reportan mediciones del índice de refracción complejo del oro. Las mediciones se hicieron sobre películas gruesas con propiedades del material en "bulto" (bulk). Además, determinaron que la energía de plasma es de $\hbar\omega_p = 9.06$ eV, por lo que la frecuencia de plasma es $\omega_p = 1.37 \times 10^{16}$ rad/s, también estimaron que $\tau = 9.3 \times 10^{-15}$ s. En la Figura 3.13 se muestra la función dieléctrica para el oro usando el modelo de Drude, ecuación (3.23) con los datos determinados por Johnson & Christy (JyC). También se muestra la función dieléctrica obtenida a partir de los resultados experimentales de n y k medidos por JyC. Los datos de JyC contienen la información de la contribución de los electrones interbanda (inter), los cuales dominan en longitudes de onda menores a 550 nm y de los electrones intrabanda (modelo de Drude) que predominan en longitudes de onda mayores a 550 nm. La contribución total a la función dieléctrica en bulto es

$$\epsilon_{bulk} = \epsilon_{inter} + \epsilon_{Drude}, \quad (3.24)$$

$$\text{tal que } \epsilon_{inter} = \epsilon_{bulk} - \epsilon_{Drude}. \quad (3.25)$$

En esta tesis utilizamos ϵ_{bulk} a partir de los datos experimentales de JyC para modelar las partículas de oro. Para los medios que rodean la partícula, ya sea aire o agua, utilizamos el índice de refracción real $n_m = 1.00$ y $n_m = 1.33$ respectivamente.

También calculamos la función dieléctrica efectiva usando la teoría de Maxwell-Garnett (3.9). En la Figura 3.14 se muestra ϵ_{eff} calculada, donde se usó ϵ_{bulk} del Au como

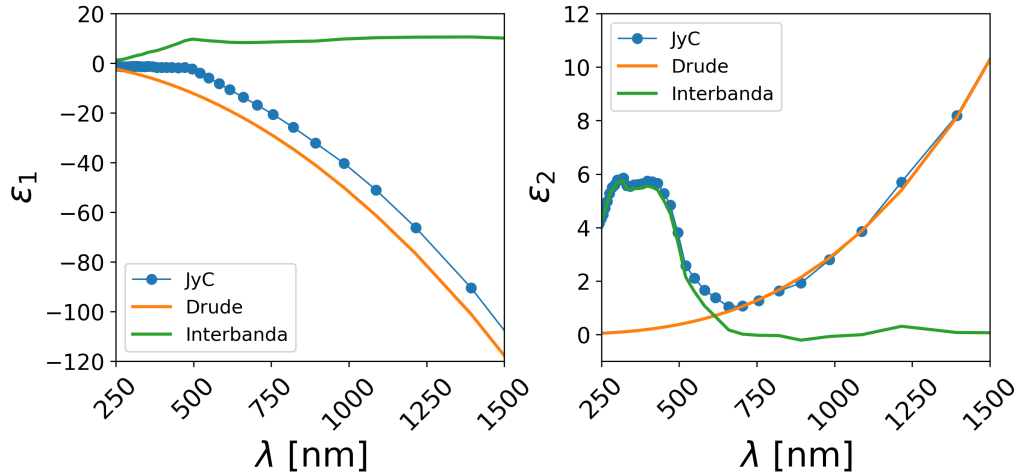


Figura 3.13: Función dieléctrica del oro. La línea naranja se obtuvo usando el modelo de Drude con la frecuencia de plasma ω_p y el tiempo de relajación τ obtenido de los resultados experimentales de Johnson & Christy [48]. La línea azul es la función dieléctrica obtenida de las mediciones experimentales de Johnson & Christy. La línea verde es la parte de la función dieléctrica que corresponde a las transiciones de los electrones interbanda.

la ϵ_h es la función dieléctrica del oro usando los datos de JyC, ϵ_i es la función dieléctrica del aire $\epsilon_i = 1$ y f la fracción de volumen se ha calculado usando los resultados del volumen mostrados en la tabla 3.2 de la sección 3.3. El cálculo se hizo tal que $f = \%Poros/100$, de esta manera para $c = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75$ y 1.0 la fracción de llenado es $f = 0.0, 0.0927, 0.1885, 0.2828, 0.3701$.

Observamos que a medida que la porosidad aumenta (c de 0 a 1) la parte real de ϵ_{eff} (Figura 3.14 panel izquierdo) se vuelve menos negativa. El efecto generado es parecido a lo que ocurre en la dilución metálica, en este caso al introducir aire que es un material dieléctrico, la respuesta metálica de toda la partícula se atenúa debido a que la densidad efectiva de electrones libres se reduce. Por otro lado, de acuerdo a la condición de Fröhlich ($\epsilon_1 = -2\epsilon_m$), esperamos ver un corrimiento hacia el rojo en la posición de la resonancia de plasmón de superficie. Además, la parte imaginaria de ϵ_{eff} (Figura 3.14 panel derecho) disminuye su valor a medida que aumenta la porosidad. Recordando que la parte imaginaria está asociada con las pérdidas por absorción del material, en una partícula porosa hay menos electrones libres por volumen efectivo, si hay menos oro hay menos volumen que pueda absorber. A su vez, esto implica un menor amortiguamiento de las oscilaciones colectivas (plasmónicas). Debido a la disminución de la parte imaginaria, esperamos que la resonancia

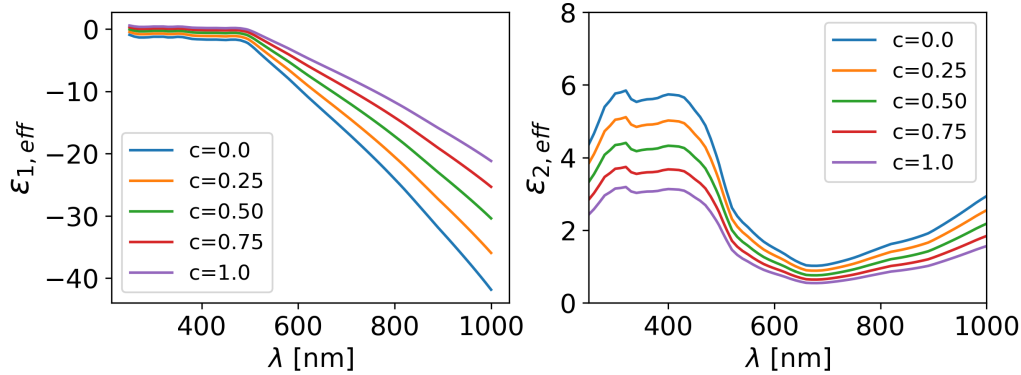


Figura 3.14: Función dieléctrica efectiva del oro usando la teoría de Maxwell-Garnett (3.9), ec. (3.9). La función dieléctrica del material anfitrión ("host material") corresponde a los datos experimentales de JyC para el oro. La función dieléctrica de los poros es la del aire con $\varepsilon_i = 1$. La fracción de volumen utilizada se obtuvo de los datos mostrados en la tabla 3.2, de tal manera que la correspondencia a $c = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75$ y 1.0 es $f = 0.0, 0.0927, 0.1885, 0.2825, 0.3701$.

plasmónica se haga más estrecha y definida, de acuerdo con la ecuación (3.5).

En la Figura 3.15 se muestra un acercamiento de la parte real de la función dieléctrica para una partícula con distinto nivel de porosidad. Con una línea a trozos de color negro se marca el valor -2 , que de acuerdo a la ecuación (3.7) ahí se ubicaría la resonancia dipolar para una partícula esférica sólida que se encuentra inmersa en aire. Se observa que para la partícula sólida (curva en color azul), la resonancia dipolar se encontraría en la longitud de onda de 488 nm. Conforme incrementa la porosidad este valor se encuentra a longitudes de onda mayores, de tal manera que para $c=1.0$ la resonancia se ubica en 536 nm. Debemos ser precavidos al decir que para partículas porosas esta resonancia corresponde al modo dipolar, pues debido a la distribución de los poros, la carga puede no distribuirse en su forma dipolar.

De esta manera concluye este capítulo donde hemos proporcionado los análisis y herramientas necesarias para llevar a cabo la simulación de una nanopartícula esférica porosa de oro (SPGN) usando la aproximación de dipolo discreto (DDA). En el siguiente capítulo se discutirán los resultados obtenidos para una SPGN aislada, el arreglo de dos SPGNs en una celda unitaria y el arreglo periódico de SPGNs.

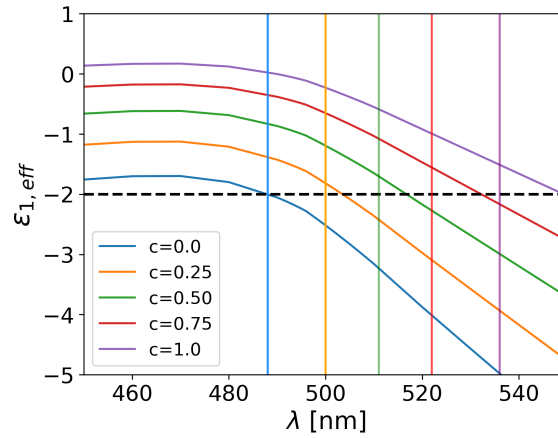


Figura 3.15: Acercamiento a la parte real de ϵ_{eff} de partículas con diferente grado de porosidad usando la teoría de Maxwell-Garnett. La línea a trozos negra se ubica el -2 , valor de la función dieléctrica donde se cumple la condición de Fröhlich de resonancia dipolar para partículas esféricas inmersas en aire.

Capítulo 4

Resultados

Con base en las diversas muestras experimentales presentadas en el capítulo 1 se decidió modelar una nanopartícula esférica porosa de oro (SPGN) de radio 100 nm, con una distribución uniforme radial de poros de forma paraboloidal. El radio de los poros en la superficie se establece en 10 nm y se fija el número de poros a 102. Los resultados aquí presentados tienen como objetivo determinar los cambios en las propiedades ópticas de una SPGN si se varía la porosidad de ésta. La porosidad se varía incrementando la profundidad del poro, esto se cuantifica con el parámetro $c = p/R$, donde p es la profundidad del poro y R es el radio de la esfera.

La sección 1 de resultados se centra en una SPGN aislada con distinta porosidad donde se consideran dos casos, uno en el que el material en el interior de los poros y el medio externo a la SPGN coinciden, el otro donde los materiales son distintos. Los resultados que se exponen son las eficiencias ópticas, que como vimos en el capítulo 2 determinan la potencia de la luz incidente que se absorbe, se esparce y se extingue. Después se mostrará la presión por radiación ejercida sobre una SPGN y como ésta se modifica con el incremento de la porosidad. Se culmina el estudio de la SPGN aislada graficando el campo cercano para cada porosidad en la longitud de onda de resonancia del plasmón (LSP) para determinar el aumento de los puntos calientes en la superficie de la partícula y en el interior de los poros. En la sección 2 se presentan la respuesta óptica de un arreglo hexagonal de SPGNs, el cual es representado con una celda unitaria (TUC) compuesta de dos SPGNs. En primer lugar se muestran las eficiencias ópticas y el campo cercano para una TUC variando la porosidad y la distancia de separación, ello con el fin de determinar el parámetro de red al cual la interacción entre partículas modifica e intensifica el campo de las SPGNs, lo cual

permitirá un mejoramiento en el efecto SERS como se observó en el trabajo de Kong et al. [26]. Finalmente se presentan los resultados de las eficiencias ópticas, reflexión, absorción, transmisión y los puntos calientes del arreglo periódico hexagonal a distintos parámetros de red y porosidad.

4.1 Nanopartícula esférica porosa de oro aislada

En esta sección se presentan simulaciones numéricas de una nanopartícula esférica porosa de oro (SPGN) aislada, es decir en ausencia de otras partículas que actúan como un medio de radiación electromagnética distinta a la radiación incidente. El objetivo es entender las propiedades ópticas de las SPGN relacionadas con la porosidad, el medio exterior y el material dentro de los poros. Los materiales considerados para el medio exterior y en el interior de los poros son: aire con índice de refracción $n_m = 1.00$ y agua con $n_m = 1.33$. Se uso como nomenclatura, material del poro:medio exterior, de esta manera, cuando se indica que el sistema es del tipo agua:aire significa que dentro de los poros de la SPGN hay agua y el medio externo a la partícula es aire. Otra manera en la que presentamos los resultados, cuando sea necesario, es escribir el índice de refracción exterior como n_{ext} y el medio dentro de los poros como n_{in} . El parámetro que mide el cambio en la porosidad es el cociente entre la profundidad de los poros paraboloidales y el radio de la partícula, $c = p/R$, donde $c = 1.0$ representa la esfera con máxima porosidad y $c = 0.0$ corresponde a la esfera sólida. Se muestran los espectros de las eficiencias ópticas, presión por radiación y el campo cercano eléctrico para observar los puntos calientes de la SPGN.

4.1.1 Eficiencias ópticas de una SPGN

Con el objetivo de comprender los cambios en las propiedades ópticas de una SPGN debido al cambio de la porosidad, se realizaron cálculos de las eficiencias ópticas variando la profundidad de los poros, de tal manera que $c = 0.0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.50, 0.625, 0.75, 0.875, 1.0$. El radio efectivo para cada caso se encuentra en la tabla 3.2. Además, presentamos cuatro casos; aire:aire, aire:agua, agua:aire, agua:agua.

La radiación electromagnética incidente viaja en dirección \hat{e}_x , tal como se muestra en la figura 4.1. Los cálculos se realizaron con el estado de polarización lineal vertical tal que $\vec{E}_0 = \hat{e}_y E_0$. Los resultados con la polarización perpendicular (no incluidos aquí) muestran espectros muy similares debido a la geometría de la partícula y simetría de los poros.

A continuación se presentan las eficiencias en dos secciones. La primera donde los poros

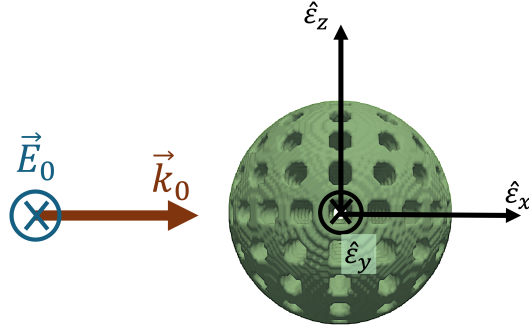


Figura 4.1: La radiación electromagnética incide en dirección $\hat{\epsilon}_x$ con polarización lineal horizontal, es decir, a lo largo del eje y .

se mantienen llenos de aire y en la segunda los poros están llenos de agua. En ambos casos se consideraron como medio circundante el aire y el agua.

Poros llenos de aire

En la Figura 4.2 presentamos las eficiencias ópticas de una SPGN en el caso aire:aire. Se varió la profundidad de los poros de tal manera que $c = 0.0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.50, 0.625, 0.75, 0.875, 1.00$.

En la Figura 4.2 a) se muestra la eficiencia de absorción (Q_{abs}). Para longitudes de onda entre 250 nm y 480 nm aproximadamente, la intensidad de Q_{abs} se debe a la respuesta de los electrones interbanda al campo incidente. En el caso del oro, para estas longitudes de onda, los datos de Johnson & Christy muestran una alta contribución de estos electrones a la función dieléctrica, tal como se observa en la Figura 3.13. Por otro lado, a longitudes de onda mayores a 480 nm se manifiesta la contribución de los electrones interbanda.

En la Figura 4.2 a) también se observa que para todas las esferas con distinta porosidad, c , se aprecia un máximo asociado a una resonancia de plasmón de superficie localizado (LSPR). Con una línea a trozos en rojo marcamos el máximo de la eficiencia de absorción de una partícula esférica sólida de oro ($c=0.0$) que se encuentra en 498 nm. En esta longitud de onda ubicamos la LSPR de modo dipolar, que coincide con la condición de Fröhlich (ec. 3.7). Conforme aumenta la porosidad podemos observar dos comportamientos claros para la LSPR, un corrimiento hacia el rojo y un aumento en el valor de la intensidad. Este

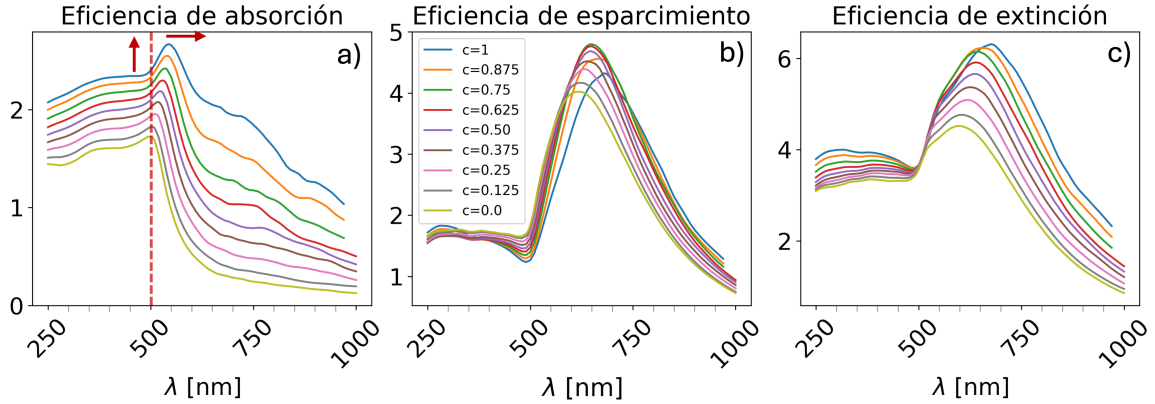


Figura 4.2: Eficiencias ópticas de una SPGN de aire:aire ($n_{in} = n_{ext} = 1.00$). La porosidad de la SPGN se varía a través del cociente entre la profundidad de los poros y el radio de la esfera, $c = p/R$. La línea punteada y las flechas indican el comportamiento del máximo al variar c .

corrimiento es un fenómeno que también se observa cuando las nanopartículas aumentan de tamaño, cambian de forma [33, 50], o cuando el índice de refracción del medio circundante aumenta [33, 51, 52]. Para la SPGN el cambio en la posición de la resonancia puede explicarse cualitativamente a partir del comportamiento de la función dieléctrica efectiva del Au poroso, previamente mostrada en la Figura 3.15. Al existir dos medios en una partícula esférica, uno dieléctrico y otro metálico, conforme aumenta la porosidad el comportamiento metálico se ve atenuado, en consecuencia, la parte real de la función dieléctrica efectiva ($\varepsilon_{1,eff}$) se vuelve menos negativa, (Figura 3.14 panel izquierdo) produciendo así un corrimiento hacia el rojo en la posición de la LSPR. Ahora bien, debido a la disminución de la cantidad de material metálico, la parte imaginaria de la función dieléctrica efectiva ($\varepsilon_{2,eff}$) disminuye su valor (Figura 3.14 panel derecho). Esto se debe a que $\varepsilon_{2,eff}$ se asocia con pérdidas debido a la absorción del material. De acuerdo con las ecuaciones (1.3), (3.5), (3.7) esta disminución en $\varepsilon_{2,eff}$ produce un aumento en la intensidad y definición de la LSPR conforme aumenta la porosidad.

Para longitudes de onda mayores a 550 nm, la Q_{abs} muestra un comportamiento muy distinto conforme aumenta la porosidad, obsérvese el contraste entre la partícula más porosa (línea azul) con la esfera sólida (línea amarilla). La línea espectral muestra mayor estructura y en consecuencia el espectro se vuelve más ancho. Entonces, concluimos que

en todo el espectro la capacidad de absorción de la nanopartícula aumenta a medida que se vuelve más porosas. Para entender este resultado, más adelante mostraremos el campo eléctrico en el interior de la SPGN.

En cuanto a la eficiencia de esparcimiento, Q_{sca} , mostrada en la Figura 4.2 b), para cada valor de c ésta es mayor que Q_{abs} . Este resultado coincide con lo observado en NPs sólidas. NPs de Au radio mayor a 50 nm esparcen más luz de la que absorben. Sin importar el valor de c , todos los espectros presentan un máximo. La ubicación de este máximo varía entre 620 nm y 680 nm, además, se corre hacia el rojo a mayor valor de c . Este corrimiento hacia el rojo se explica con el comportamiento de la ε_{eff} de la esfera porosa, ya que se vuelve menos metálica al aumentar la porosidad, por lo que el máximo se corre hacia el rojo a mayor porosidad. Ahora, en contraste con Q_{abs} , la intensidad de Q_{sca} no crece conforme se incrementa la porosidad, sino que encuentra un valor óptimo para la SPGN de $c = 0.75$ (línea verde). La SPGN tiene dos características que determinan el esparcimiento total de la luz. Estas componentes son el tamaño (diámetro) de la NP y su porosidad. El esparcimiento de luz asociada a cada una compete y da lugar a un valor óptimo de la Q_{sca} en función de la porosidad. Por un lado, se espera que el esparcimiento de luz sea menor al disminuir la cantidad de material sólido en la SPGN. Por otro lado, al aumentar el valor de c , se crea una mayor cantidad de interfaces internas, las cuales funcionan como superficies esparcidoras locales. La estructura y composición de los poros determina la cantidad de luz “que escapa” de la SPGN. Por el momento un estudio más profundo para corroborar esta hipótesis sale de los objetivos de esta tesis.

La suma de la eficiencia de absorción y la eficiencia de esparcimiento resulta en la eficiencia de extinción, $Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{sca}$. Como consecuencia, el comportamiento de la extinción sigue las mismas tendencias, un corrimiento hacia el rojo del punto máximo y un aumento en el valor de la intensidad, véase la Figura 4.2 c). Se observa un ligero hombro en longitudes de onda entre 500 nm y 550 nm debido a la resonancia de la LSPR. Por otro lado, el aporte de Q_{sca} predomina principalmente en longitudes de onda mayores a los 500 nm.

También estamos interesados en comprender los cambios en las propiedades ópticas debido a los cambios en el medio circundante y en el material dentro de los poros. Por tal

motivo realizamos cálculos para el caso de aire en el interior de los poros y agua como medio circundante a la SPGN, aire:agua.

En la Figura 4.3 se presentan las eficiencias ópticas de una SPGN en el caso aire:agua variando la profundidad de los poros tal que $c \in [0, 1]$.

En la Figura 4.3 a) presentamos la Q_{abs} de la SPGN. De manera similar que para el

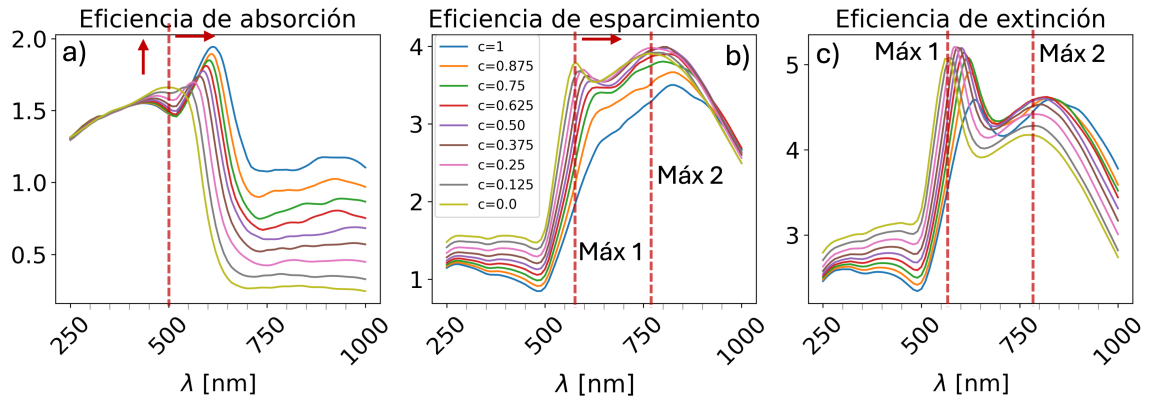


Figura 4.3: Eficiencias ópticas para una SPGN de aire:agua. La porosidad de la SPGN se varía a través del parámetro, $c = p/R$. Las líneas punteadas y las flechas indican el comportamiento de los máximos al variar c .

caso aire:aire, Figura 4.2 a), para todas las porosidades se identifica un máximo de Q_{abs} asociado a la LSPR que se corre hacia el rojo e incrementa su intensidad conforme aumenta c . Este desplazamiento tiene su origen en la modificación de $\epsilon_{1,eff}$ debido a la porosidad. En adición, se observa que la LSPR del caso aire:agua se corre hacia el rojo respecto a la LSPR en el caso aire:aire. Esto es esperado debido a la condición de resonancia (ec. 3.7) y a que el agua tiene un índice de refracción mayor que el del aire. Para longitudes mayores a los 600 nm se observa que la intensidad de Q_{abs} es prácticamente constante independientemente de la porosidad. Además, la intensidad de la absorción es mayor conforme aumenta la porosidad. Estos resultados confirman que las partículas porosas tienden a mejorar la capacidad de absorción en todo el espectro electromagnético de estudio.

La $Q_{\text{sca}}(\lambda)$ de una SPGN con distinta porosidad, c , para el caso aire:agua se encuentra graficada en la Figura 4.3 b). Los espectros presentan dos máximos, el primero se encuentra en longitudes de onda entre 550 nm y 650 nm. El segundo está entre 770 nm y 820 nm. Para el primer máximo observamos que hay un corrimiento hacia el rojo

y una disminución de la intensidad en correspondencia con el incremento de la porosidad. El corrimiento sigue la tendencia descrita por el cambio en la función dieléctrica de la SPGN. El segundo máximo de Q_{sca} mantiene la tendencia del corrimiento hacia el rojo. La intensidad de este máximo también decrece ligeramente con la porosidad. El efecto principal del medio exterior, cuando $n_{ext} = 1.33$, en el espectro de esparcimiento es una disminución de la intensidad y un ensanchamiento debido a la presencia de los dos máximos respecto al caso en el que $n_{ext} = 1.00$. Además, para un c dado, el efecto del agua como medio exterior genera que la partícula esparza menos luz en el espectro visible y más en e infrarrojo cercano (NIR). Los resultados de los casos extremos, partícula sólida en color amarillo y partícula porosa hueca en color azul, muestran que debido al hueco en el interior de la partícula, la radiación tiende a confinarse en este espacio, este resultado se confirmará en la sección 4.1.3.

En la Figura 4.3 c) se muestra el espectro de Q_{ext} para una SPGN en el caso aire:agua. Se observa que Q_{ext} muestra el desplazamiento hacia el rojo de ambos máximos debido al esparcimiento. Para longitudes de onda mayores a 750 nm, la intensidad de Q_{ext} es mayor en relación con la profundidad de los poros como consecuencia del aumento en la absorción.

Poros llenos de agua

A continuación se analizan los resultados para una SPGN inmersa en aire y cuyos poros están llenos de agua. Las eficiencias ópticas de una SPGN para el caso agua:aire se muestran en la Figura 4.4, donde la profundidad de los poros se varía de $c = 0.0$ hasta $c = 1.0$.

En la Figura 4.4 a) se muestran la eficiencias de absorción de las SPGNs. Estos espectros son muy similares al caso aire:aire, Figura 4.2 a). También se observa el desplazamiento hacia el rojo de la LSPR y el incremento de la intensidad en todo el espectro con el aumento de la porosidad debido al cambio en la función dieléctrica efectiva de la SPGN. Las diferencias entre ambos casos se observan en la LSPR. En el caso agua:aire la intensidad de la LSPR es de menor intensidad comparado con el caso aire:aire. Además, hay un desplazamiento al rojo de la posición de la LSPR en el caso agua:aire respecto al caso aire:aire. Este desplazamiento se debe a la diferencia entre los índices de refracción entre el aire y el agua que llenan los poros. Debido a que el agua es de índice de refracción mayor, al introducirlo dentro de los poros de la SPGN, la $\varepsilon_{1,eff}$ es menos negativa comparada al caso en el que

el aire llena los poros. Por lo tanto, la LSPR se desplaza a longitudes de onda de menor energía.

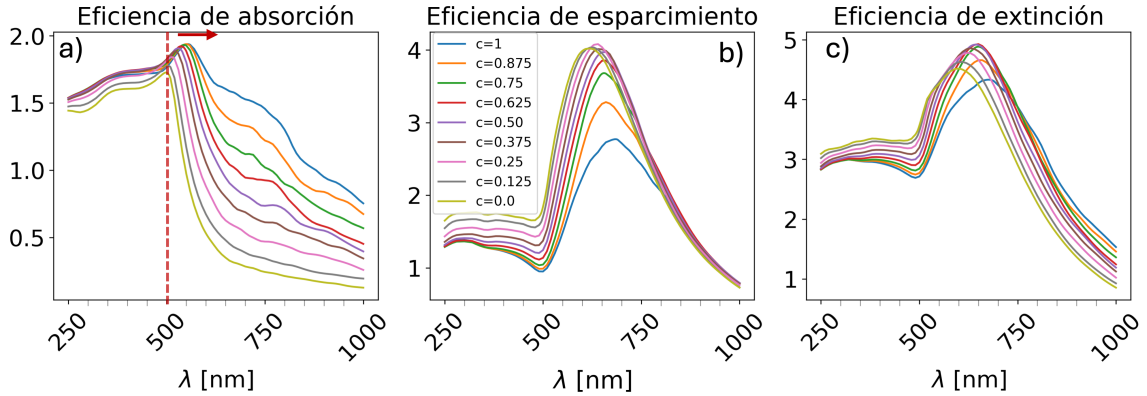


Figura 4.4: Eficiencias ópticas para una SPGN para el caso agua:aire ($n_{in} = 1.33$, $n_{ext} = 1.00$). La profundidad del poro se fue aumentando, tal que $c = p/R$ va de 0.0 a 1.0. La línea punteada y flecha indican el comportamiento del máximo.

En la Figura 4.4 b) está presentada la eficiencia de esparcimiento para la SPGN en caso agua:aire. Los espectros muestran un comportamiento semejante al caso aire:aire, Figura 4.2 b). Se observa un máximo que se desplaza hacia el rojo con el incremento de la porosidad. Sin embargo, en contraste con el caso aire:aire, se encuentra un valor óptimo de la intensidad para $c = 0.25$. También, se observa una disminución en la intensidad de Q_{sca} en el caso agua:aire en comparación con el caso aire:aire. Esta disminución la asociamos al cambio de materiales entre el medio circundante y el material dentro de los poros, que propicia el confinamiento de la radiación en el interior de los poros, disminuyendo de esta manera el esparcimiento de la luz.

La Q_{ext} para el caso agua:aire se muestra en la Figura 4.4 c). El máximo de la extinción muestra un desplazamiento hacia el rojo con el incremento de la porosidad y la intensidad del espectro de Q_{ext} alcanza su valor óptimo para $c = 0.875$. Esta se diferencia del caso aire:aire, Figura 4.2 c) en la que intensidad de la extinción en el máximo es mayor con el aumento de la porosidad.

El último caso a analizar corresponde a cuando en el interior de los poros el material es agua y el medio circundante a la SPGN es agua. Las eficiencias ópticas correspondientes a este caso se encuentran graficadas en la Figura 4.5, donde se modificó la profundidad de

los poros tal que, $c = 0.0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.50, 0.625, 0.75, 0.875$ y 1.0 .

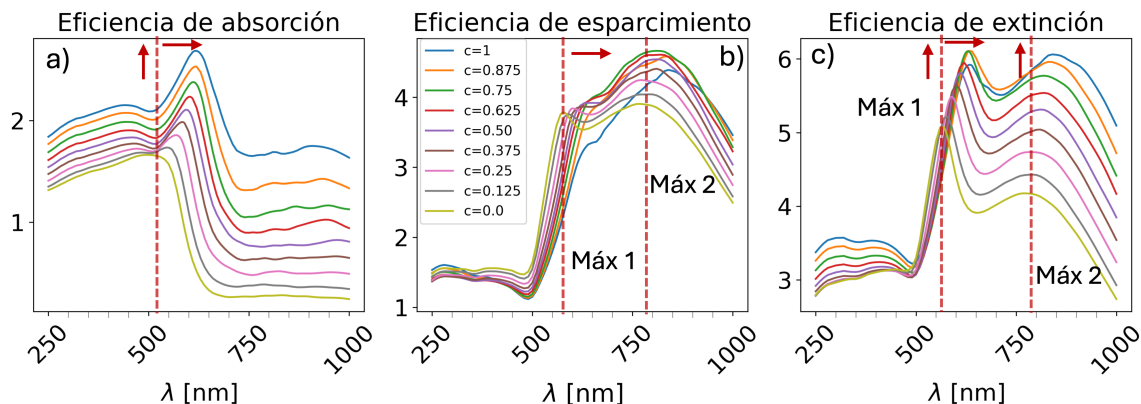


Figura 4.5: Eficiencias ópticas para SPGNs con agua:agua. La porosidad de la SPGN se varía utilizando $c = p/R$ el cociente entre la porosidad y el radio de la partícula como parámetro de la porosidad. Las líneas punteadas y flechas indican el comportamiento de los máximos.

En la Figura 4.5 a) se presenta Q_{abs} para el caso agua:agua. Comparando con el caso aire:agua en la Figura 4.3 observamos que en longitudes de onda entre 250 nm y 500 nm la intensidad de la absorción aumenta en el caso agua:agua. Por otro lado, la LSPR muestra el mismo comportamiento que el caso aire:agua, un corrimiento hacia el rojo y aumento de la intensidad, pero en el caso agua:agua la intensidad es mayor que el caso aire:agua. En longitudes de onda mayores a 650 nm también se observa que la absorción tiende a ser constante para todas las porosidades, en concordancia con el caso aire:agua. En general se muestra que la intensidad de la absorción incrementa con la porosidad. La Q_{sca} del caso agua:agua se muestra en la Figura 4.5 b). Al igual que en el caso aire:agua. Figura 4.3 se observan dos máximos dado que el medio externo. El máximo 1 se encuentra en longitudes de onda entre 560 nm y 650 nm y el máximo 2 entre 760 nm y 850 nm. Igual que en el caso aire:agua, ambos máximos presentan un corrimiento hacia el rojo. La diferencia entre el caso aire:agua y agua:agua es que en este último el valor óptimo de intensidad de Q_{sca} se encuentra para $c = 0.75$ para ambos máximos. Este resultado concuerda con el analizado en la Q_{sca} del caso aire:aire en la Figura 4.2.

Observamos en la figura 4.5 c) la Q_{ext} , la cual presenta el corrimiento hacia el rojo de ambos máximos y un incremento en la magnitud conforme aumenta la porosidad.

Los datos que obtuvimos para cada caso son consistentes con los datos experimentales y de simulación numérica de Rao y colaboradores [12]. En sus resultados se muestra que con el aumento de porcentaje de porosidad, la posición de la LSPR se corre hacia el rojo, véase las Figuras 1.6 y 1.7. Nuestros resultados no concuerdan perfectamente con los obtenidos de ellos debido a las diferencias en los tamaños de las SPGN y a la distribución de los poros. Ellos usaron NPs esféricas de radios entre 54 nm y 393 nm, con poros en forma de esferas distribuidos de manera aleatoria en la partícula, además sus PGNs se encuentran inmersas en silica.

Relación de la LSPR vs porosidad

Para concluir con los resultados de las eficiencias ópticas hemos realizado un análisis del comportamiento de la longitud de onda de la LSPR en función del parámetro c . En la figura 4.6 se muestran las gráficas de la LSPR en función de c para cada caso analizado anteriormente. En la Figura 4.6 panel izquierdo se presenta el caso en el que el medio circundante a la SPGN es aire. En asteriscos color azul se muestra el caso aire:aire y en cuadrados rojos el caso agua:aire. En el panel derecho de laa figura 4.6 mostramos

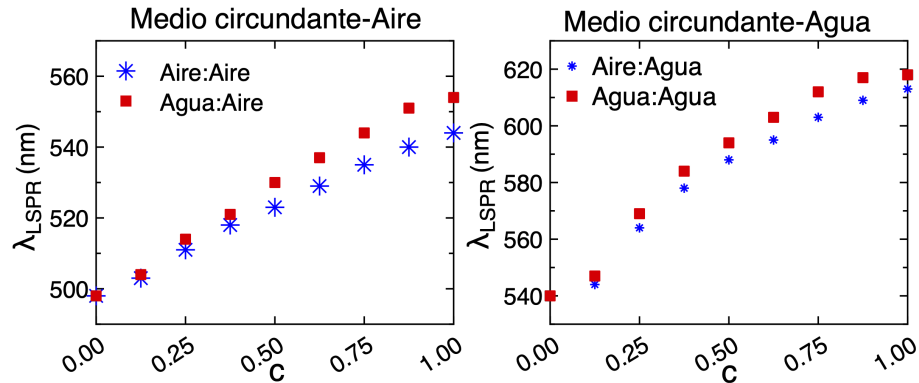


Figura 4.6: Longitud de onda de la LSPR en función de $c = p/R$. En el panel izquierdo el medio circundante a la SPGN es aire con $n = 1.00$. En el panel derecho el medio circundante a la SPGN es agua con $n = 1.33$. Los datos con asteriscos en color azul corresponden al caso en el que el interior de los poros está lleno de aire. Los datos con cuadrados rojos corresponden al caso en el que los poros están llenos de agua.

la LSPR en función de c para el caso en el que el medio circundante a la SPGN es agua. En asteriscos de color azul se presentan los datos en el caso aire:agua y en cuadrados de

color rojo el caso agua:agua. Observamos que ambos casos presentan la misma tendencia, un corrimiento hacia el rojo que no es lineal.

Para determinar el comportamiento de la longitud de onda de la LSPR en función de c realizamos un ajuste a un polinomio de segundo orden, de tal manera que:

$$\lambda_{LSPR} = a_2c^2 + a_1c + a_0. \quad (4.1)$$

En la figura 4.7 se muestran los datos con la curva a la cual se han ajustado. El programa que utilizamos para realizar el ajuste es ProFit 7.2. En la tabla 4.1 se muestran los coeficientes del ajuste con su desviación estándar y el coeficiente de determinación para cada caso. El coeficiente de determinación del ajuste es mayor a 0.99 en los casos en el que el medio circundante a la SPGN es aire. Para los casos en el que el medio circundante es agua el coeficiente de determinación está alrededor de 0.99. Con esta información podemos decir que el ajuste es exacto. Por lo tanto, concluimos que el comportamiento de la λ_{LSPR} de una SPGN sigue una curva cuadrática en función del parámetro c . De esta manera podemos predecir la longitud de onda de la LSPR para una SPGN con cualquier valor c .

Tabla 4.1: Valores de los coeficientes del ajuste a una curva cuadrática para cada caso y el coeficiente de determinación. Las curvas del ajuste se muestran en la Figura 4.7.

Caso	a_2	a_1	a_0	R^2
Aire:Aire	-10.3896 ± 2.6976	57.5896 ± 2.8037	497.2182 ± 0.6012	0.9984
Agua:Aire	-14.4762 ± 4.6561	73.2762 ± 4.8392	496.6000 ± 1.0377	0.9970
Aire:Agua	-47.2381 ± 12.3693	124.8381 ± 12.8557	532.8667 ± 2.7568	0.9883
Agua:Agua	-64.7619 ± 12.0363	148.3619 ± 12.5096	535.8667 ± 2.6826	0.9906

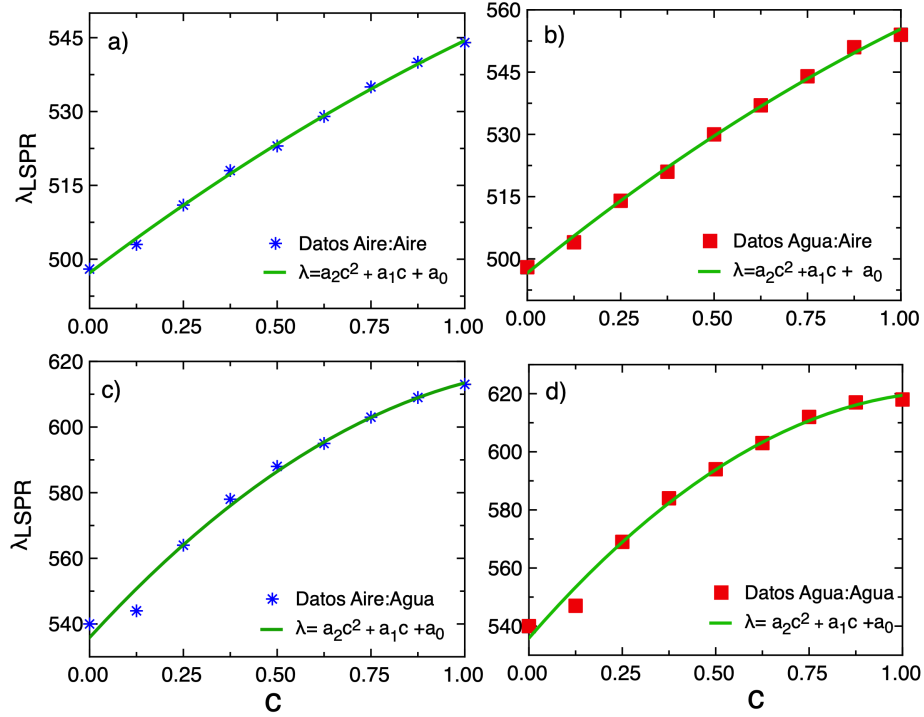


Figura 4.7: Ajustes de los datos obtenidos para la longitud de onda de la LSPR a una curva cuadrática. Los casos presentados son: a) aire:aire, b) agua:aire, c) aire:agua y d) agua:agua. En la tabla 4.1 se muestran los valores de los coeficientes así como el coeficiente de determinación del ajuste.

4.1.2 Presión por radiación sobre una SPGN

A continuación presentamos los resultados para la presión por radiación sobre una SPGN. Los resultados los dividimos en dos partes; en la primera el material dentro del poro y el medio exterior coinciden, en la segunda los materiales difieren.

DDSCAT nos proporciona las componentes del vector de eficiencia de presión por radiación \vec{Q}_{PR} , recordando que la relación con la fuerza promedio ejercida sobre una partícula por la expresión

$$\langle \vec{F}_{rad} \rangle = \vec{Q}_{PR} \pi a_{eff}^2 \frac{\varepsilon_0 |\vec{E}_{inc, 0}|^2}{2}, \quad (4.2)$$

donde \vec{E}_0 es el campo eléctrico incidente. La radiación incide en dirección e_x , véase Figura 4.1, por lo que los elementos $Q_{PR,y}$ y $Q_{PR,z}$ son cero¹. Entonces, trataremos con $Q_{PR,x}$ y la nombramos simplemente Q_{PR} y por lo tanto solo presentamos la presión por radiación en

¹Resultados confirmados con el cálculo en DDSCAT, nos mostrados aquí.

dirección \hat{e}_x . El radio efectivo está definido en el capítulo 3 y es distinto para cada SPGN, los valores respectivos se encuentran en la Tabla 3.2. Si la magnitud del campo incidente es de 299.79 V/m . Entonces, la densidad de energía promediada en el tiempo es

$$u = \varepsilon_0 \frac{|\vec{E}_{inc,0}|^2}{2} \approx 3.98 \times 10^{-7} \frac{J}{m^3},$$

por lo que la irradiancia de la radiación incidente es

$$I = uc = 119.4 \frac{W}{m^2}.$$

El Sol tiene en promedio una irradiancia de 1000 W/m^2 sobre la superficie de la Tierra, es casi 10 veces más que la irradiancia de la radiación electromagnética incidente sobre nuestras partículas. Un láser comercial de la marca SIOS de $\lambda = 632.8 \text{ nm}$, tiene una potencia de 3 mW , con un spot de $1.25 \times 10^{-5} \text{ m}^2$, por lo que la irradiancia de este láser es de 238.7 W/m^2 , el doble que el de la radiación incidente. Esto ayuda a comparar la presión ejercida sobre la SPGN.

Aire como medio circundante a la SPGN

En la figura 4.8 se muestra la Q_{PR} sobre una SPGN en función de la longitud de onda. La porosidad se fue modificando de tal manera que $c \in [0, 1]$.

La figura 4.8 a) corresponde al caso aire:aire. Debido a que la eficiencia de presión por radiación está dada por $Q_{PR} = Q_{ext} - \overline{\cos\theta} Q_{sca}$, la gráfica de la presión por radiación se asemeja a la de Q_{ext} de la Figura 4.2 a). Entonces, también se observa un corrimiento hacia el rojo del máximo de la Q_{PR} conforme aumenta la porosidad de la SPGN. Además, hay un aumento de la magnitud en prácticamente todo el espectro de longitudes de onda de estudio, de acuerdo con el incremento de la porosidad.

En la Figura 4.8 b) se muestra el caso agua:aire, en esta observamos que a longitudes de onda entre 250 nm a 550 nm la Q_{PR} es menor para las esferas porosas en comparación con la partícula sólida. Luego, en la posición del máximo de PR, se alcanza un valor óptimo para $c = 0.625$. Para la partícula más porosa, con $c = 1.0$, la Q_{PR} es menor a la de la partícula sólida, dado que su esparcimiento es significativamente menor.

²El programa DDSCAT maneja unidades en el sistema cgs. En tal sistema la magnitud del campo es 1 statV/cm

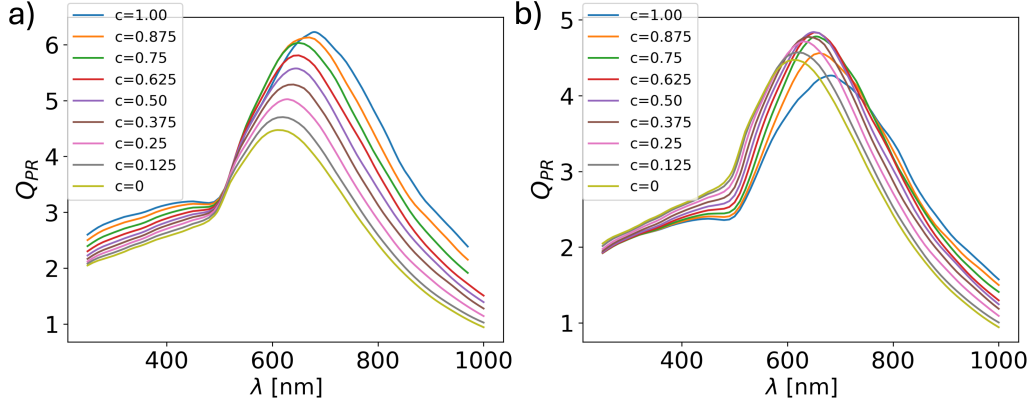


Figura 4.8: Eficiencia de presión por radiación en función de la longitud de onda ejercida sobre una SPGN inmersa en aire. El parámetro $c = p/R$ se usa para indicar el cambio en la porosidad. En a) la SPGN de aire:aire, en b) la SPGN con agua:aire.

A partir de los 700 nm la presión crece con la porosidad. Este comportamiento es cualitativamente similar al de Q_{ext} en la Figura 4.4 a), donde el comportamiento se debe a que el esparcimiento decrece con la porosidad pero al mismo tiempo la absorción incrementa.

Para analizar el aporte que tiene el esparcimiento en la Q_{PR} también realizamos el cálculo del promedio del coseno del ángulo de esparcimiento, de ésta podemos determinar a que longitudes de onda el esparcimiento aporta efectivamente a la Q_{PR} . La eficiencia de presión por radiación puede escribirse de la forma:

$$Q_{PR} = Q_{abs} + (1 - \overline{\cos\theta})Q_{sca}. \quad (4.3)$$

En la Figura 4.9 se muestra $1 - \overline{\cos\theta}$ en función de la longitud de onda de la radiación incidente. Se graficaron solo los casos para $c = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75$ y 1.0 . En a) se muestra el caso aire:aire y en b) el caso agua:agua. Los dos casos restantes, agua: aire y aire:agua se comportan de manera similar a los casos mencionados respectivamente. En general se observa que $1 - \overline{\cos\theta}$ es monótonamente creciente. Por lo tanto, a menores longitudes de onda el aporte del esparcimiento a la Q_{PR} es pequeño, siendo entonces la absorción el efecto predominante. Conforme crece la longitud de onda aumenta el aporte del esparcimiento y dado que domina en el espectro sobre la absorción, entonces concluimos que la Q_{PR} se debe principalmente al esparcimiento a longitudes de onda mayores.

La gráfica de $1 - \overline{\cos\theta}$ también nos ayuda a comprender la manera en como se esparce la luz. Se observa que la radiación se esparce hacia adelante en longitudes de onda menores

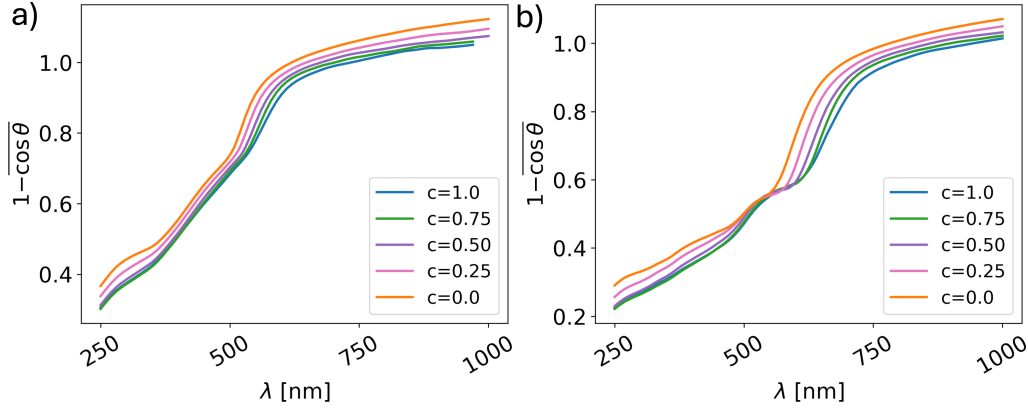


Figura 4.9: Promedio del coseno para una SPGN en función de la longitud de onda. En a) el caso aire:aire, en b) el caso agua:agua. El comportamiento de los casos restantes, agua:aire y aire:agua es similar a los casos a) y b) respectivamente.

a 600 nm. A la longitud de onda donde se da el máximo de la Q_{sca} para cada valor de c , la luz se esparce de manera uniforme alrededor de $\pi/2$. En el apéndice D se muestran los valores del elemento M_{11} de la matriz de Mueller para cada longitud de onda. A partir de esta longitud de onda el esparcimiento es hacia ángulos mayores a $\pi/2$.

Agua como medio circundante a la SPGN

La Q_{PR} de una SPGN inmersa en agua se encuentra en la Figura 4.10. El parámetro c se varió de la misma manera que en los resultados antes presentados. En la Figura 4.10 a) se presenta el caso aire:agua. Así como se observó para la eficiencia de extinción, la Q_{PR} también tiene dos máximos los cuales tienen un corrimiento hacia el rojo con el aumento de la porosidad. Por otro lado, la magnitud de la PR en longitudes de onda entre 250 nm y 500 nm disminuye con la porosidad. Luego, en las longitudes de onda de los máximos hay un valor óptimo de la PR en $c = 0.75$ para el primer máximo y en $c = 0.625$ para el segundo máximo. Para longitudes de onda mayores a los 850 nm la PR crece con la porosidad.

En la Figura 4.10 b) se muestra la PR en el caso agua:agua. Se observa que en la mayor parte del espectro de longitudes de onda la PR es mayor cuan mayor es la porosidad. Además, los máximos de PR tienen un corrimiento hacia el rojo conforme aumenta la porosidad. Mismo comportamiento observado para Q_{ext} .

En cuanto a las diferencias con el espectro de Q_{ext} , el primer máximo de la PR es signi-

ficativamente menor que el segundo máximo. Esto se debe a la forma en como se esparce la luz. En la Figura 4.9 b) se observa que a las longitudes de onda del primer máximo el aporte del esparcimiento es casi de la mitad del valor de la Q_{sca} a la Q_{PR} . Mientras, para las longitudes de onda del segundo máximo el aporte del esparcimiento es igual a Q_{sca} . Por tal motivo, en la PR se observa que el segundo máximo, es de mayor magnitud. En el apéndice D se muestran los valores del elemento M_{11} de la matriz de Mueller para ambos máximos, donde se observa que en el primer máximo el esparcimiento es principalmente hacia adelante, mientras que en el segundo es uniforme alrededor de $\pi/2$.

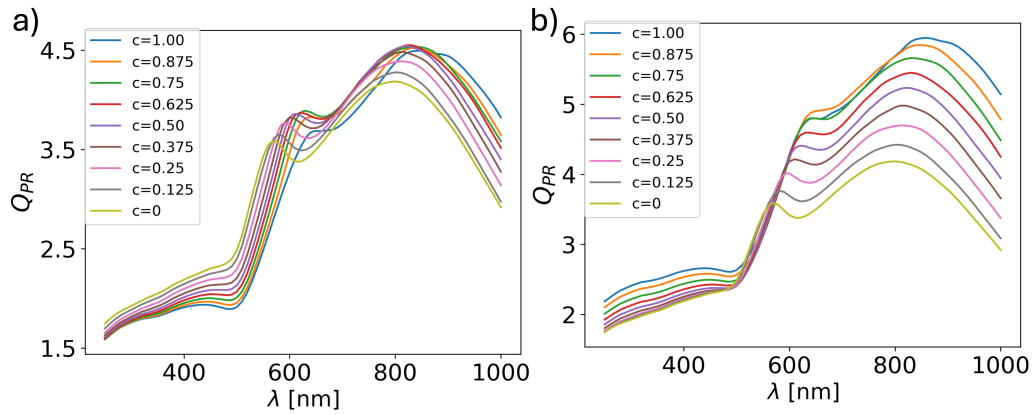


Figura 4.10: Presión por radiación ejercida sobre una SPGN inmersa en agua en función de la longitud de onda. Se incrementa el parámetro $c = p/R$, es decir se alargan los poros. En a) la SPGN con agua:aire, en b) la SPGN con agua:agua.

4.1.3 Campo eléctrico y puntos calientes

En el capítulo 1, se presentó una revisión bibliográfica sobre PGNs, donde se revisaron algunas aplicaciones, principalmente al intensificar el efecto de mejoramiento superficial de la dispersión Raman (SERS) en aplicaciones de censado. Este mejoramiento en SERS se atribuye a que, al aumentar la superficie de las partículas debido a los poros, existen una mayor cantidad de zonas donde el campo se intensifica, conocidos como puntos calientes. Con el objetivo de determinar como la porosidad propicia una mayor cantidad de puntos calientes, se realizó el cálculo del campo eléctrico dentro y fuera de la SPGN modificando la profundidad del poro, se usa el parámetro $c = p/R$ para expresar este cambio. Los resultados se presentan en dos partes, la primera donde el medio externo a la SPGN es

aire con $n_{ext} = 1.00$ y se cambia el contenido de los poros de aire a agua, en la segunda el medio exterior es agua con $n_{ext} = 1.33$ y el material de los poros cambia de agua a aire. El campo incidente viaja en dirección $\hat{k} = \hat{e}_x$ y tiene polarización lineal horizontal (a lo largo del eje y). El campo eléctrico dentro y cerca de la superficie de la SPGN está normalizado respecto del campo incidente, es decir, se reporta $|E| = |E|/|E_0|$.

En la figura 4.11 se muestra el campo eléctrico normalizado de una NP sólida de Au en aire y en agua como sistema de referencia para comparar con las partículas porosas. El campo se calculó en la longitud de onda de la LSPR, en la denominada región de resonancia. El caso de la partícula en aire está en 498 nm y para la partícula en agua está en 540 nm. En ambos casos, el campo se asocia a una distribución de carga en la partícula que es característica de una resonancia de plasmón dipolar, lo que se corrobora en la Figura 4.14. El campo en la partícula inmersa en agua es más intenso que la inmersa en aire.

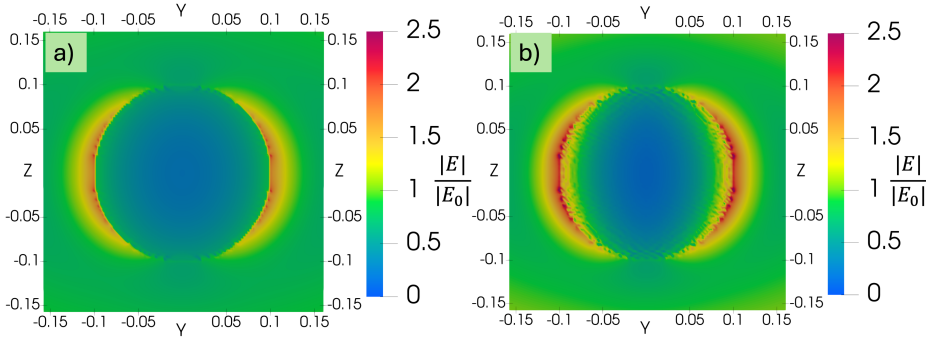


Figura 4.11: Campo eléctrico de las nanopartículas esféricas sólidas de oro en la longitud de onda de resonancia. En a) $n_{ext} = 1.00$, en b) $n_{ext} = 1.33$. El campo incide en dirección \hat{e}_x , (saliendo de la pantalla) y tiene polarización a lo largo del eje y .

En la figura 4.12 se muestra la magnitud del campo para una SPGN de distinta porosidad con $n_{ext} = 1.00$. Las dos filas superiores corresponden al caso donde $n_{in} = 1.00$ y las dos filas inferiores a $n_{in} = 1.33$. En cada caso se calculó el campo en la longitud de onda de la LSPR. En la parte superior de las imágenes se encuentra el valor de $c = p/R$ y la λ_{LSPR} respectiva. Las imágenes corresponden a un plano transversal en el centro de la esfera, en el plano yz . El eje y se encuentra en horizontal y el eje z en vertical. El campo incidente tiene polarización a lo largo del eje y . Todas las imágenes están en la misma escala

de intensidad.

Para ambos casos, aire:aire y agua:aire se observa que la magnitud del campo en los puntos

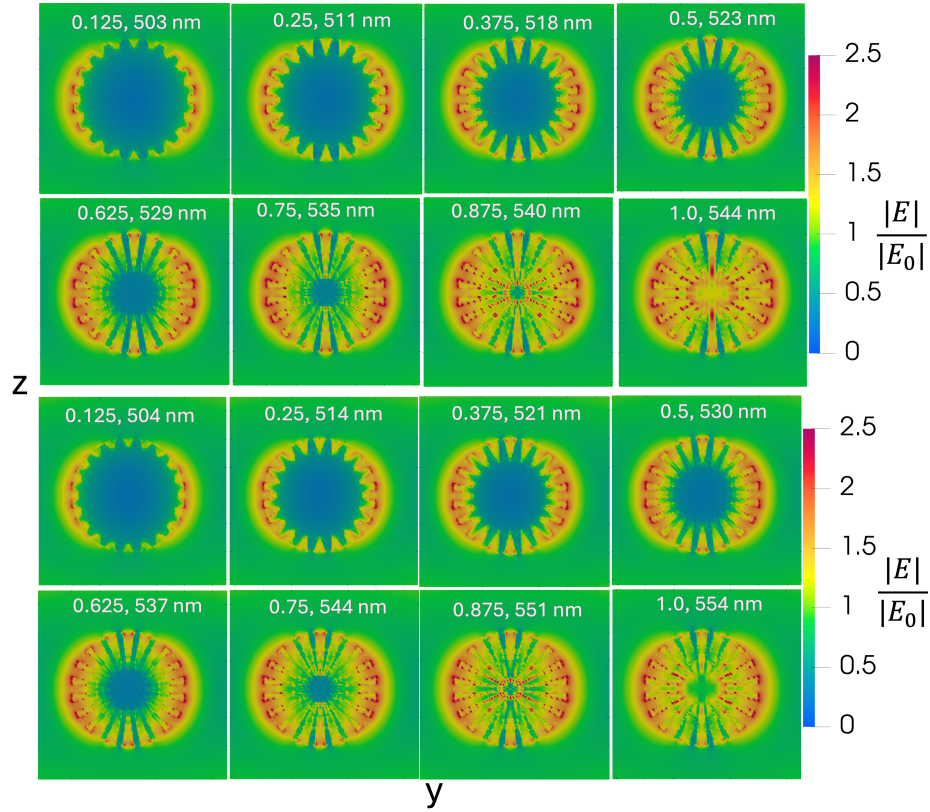


Figura 4.12: Campo eléctrico para una SPGN donde $n_{ext} = 1.00$. La profundidad de los poros se incrementa. En la parte superior de las imágenes se coloca el valor de $c = p/r$, seguido de la longitud de onda a la cual fue calculado el campo. Se escogió la longitud de onda de la LSPR en cada caso. Las primeras dos filas corresponden al caso aire:aire, las dos filas siguientes al caso agua:aire. El campo incide en dirección \hat{e}_x y tiene polarización lineal horizontal.

calientes de la superficie exterior de la SPGN aumenta con la porosidad. También debemos mencionar que debido a que la carga también se distribuye en las superficies internas de la SPGN, no podemos referirnos a este modo plasmónico como de modo dipolar, hacerlo podría constituir un abuso del lenguaje. En las superficies internas (interfase material sólido y poros) aparecen puntos calientes que aumentan en cantidad conforme incrementa la profundidad de los poros debido al aumento de área superficial de la SPGN. Además, este efecto también se debe a las imperfecciones del modelo debido a la distancia interdipolar, (2.5 nm), la cual deja espacios vacíos entre dipolos generando una superficie con puntas

donde el campo se intensifica. Sin embargo, consideramos que de hecho estas imperfecciones representan de manera más realista a las PGNs sintetizadas con los distintos métodos revisados en el capítulo 1. En el caso de la SPGN hueca ($c=1.0$), en el interior también se generan puntos calientes. Este efecto puede ser debido a que la porosidad de la SPGN permite que el campo penetre dentro de la partícula, de esta manera al llegar al interior se produce el efecto plasmónico. Además, debido a la forma paraboloidal y distribución radial de los poros, se forman “puntas de oro” en el interior de la SPGN. La densidad de carga se concentra en las puntas y por lo tanto se intensifica el campo eléctrico, el cual decae rápidamente con la distancia, [17, 53, 54].

Comparando los casos aire:aire y agua:aire observamos una diferencia en la intensidad del campo eléctrico en el interior de la SPGN. Ésta se hace más evidente para la SPGN hueca. El campo interno de la SPGN aire:aire es de mayor intensidad que el producido por la SPGN agua:aire. Esta diferencia la atribuimos a que el aire en el interior de la SPGN permite un mejor confinamiento de la radiación ya que se observa que el campo se penetra de manera más eficiente, comparado con el caso en el que en el interior hay agua.

El caso donde el medio externo es agua, con $n_{ext} = 1.33$ se presenta en la figura 4.13. En las dos filas superiores se muestra el sistema agua:agua y en las dos inferiores aire:agua. La profundidad de los poros fue aumentando, en la parte superior de las imágenes se coloca el valor de $c = p/R$ y la longitud de onda a la cual fue calculado el campo. Para cada caso se tomó la longitud de onda en la posición de la LSPR.

Los resultados son consistentes con el caso en el que el medio circundante es aire; un aumento de la cantidad de puntos calientes tanto en la superficie como en el interior de los poros, así como un incremento en la intensidad en relación con el crecimiento de la porosidad. Debido a que el medio exterior tiene $n_{ext} = 1.33$, se intensifica el plasmón de superficie, entiéndase como el aumento del campo en las fronteras de la SPGN en contraste con el caso en el que el medio exterior es aire.

Para $c = 1.0$ el aumento en la intensidad del campo es más evidente en el espacio hueco que se genera en el centro de la SPGN. En el caso aire:agua el campo tiene valores muy altos, incluso más que los puntos calientes en el exterior. Para la SPGN de agua:agua, el campo interno no se ve tan intenso. Como se destacó anteriormente, la diferencia entre las permitividades del aire y el agua permite un mejor confinamiento del campo en el interior de la SPGN cuando en el interior hay aire.

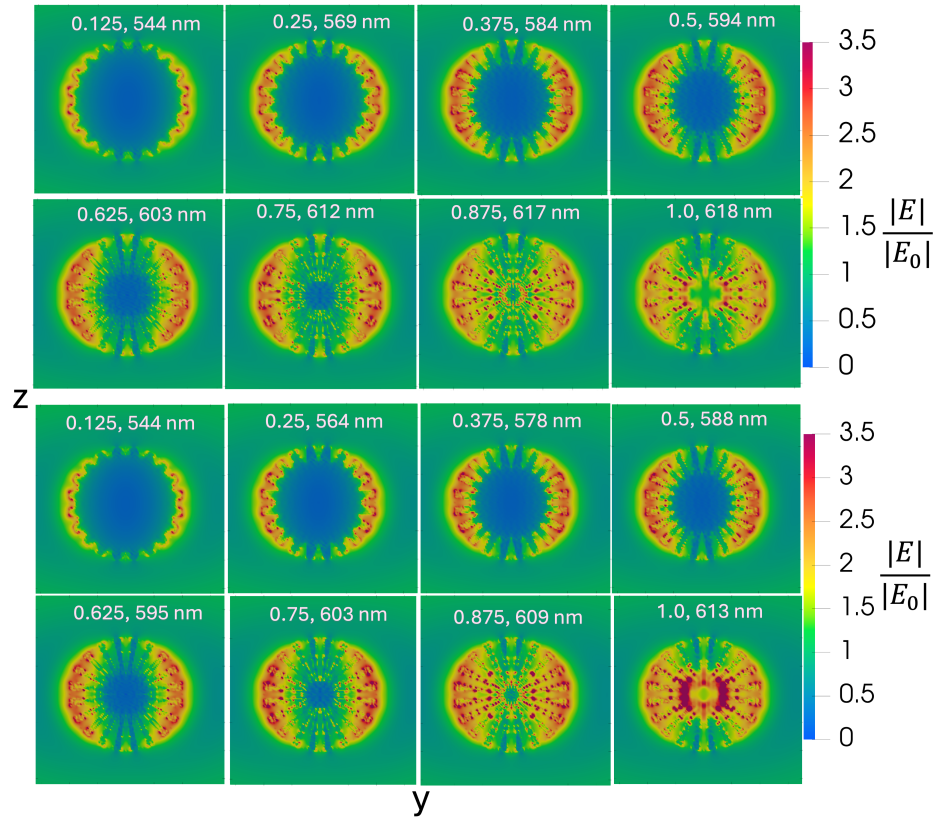


Figura 4.13: Campo cercano para una SPGN con $n_{ext} = 1.33$. Se incrementó la profundidad de los poros. En la parte superior de cada imagen se coloca el valor de $c = p/R$ seguido de la longitud de onda a la que se calcula el campo. En cada caso se toma la longitud de onda de la LSPR. Las dos filas superiores corresponden al caso agua:agua, las últimas filas al caso aire:agua. El campo incide en dirección \hat{e}_x con polarización lineal vertical

Para complementar el análisis de los campos generados sobre y en el interior de una SPGN se graficaron también los vectores del campo eléctrico en el plano yz . En la Figura 4.14 se muestran los vectores del campo para cuatro SPGNs. En a) se presenta para la partícula esférica sólida de oro inmersa en aire en resonancia ($\lambda = 498$ nm). Debido a la distribución del campo, verificamos que a esta longitud de onda se consiguió excitar el modo dipolar de plasmón, tal como se había deducido con la eficiencia de absorción. Dentro de la partícula, el campo se distribuye de manera uniforme y es de muy baja intensidad, esto es ligeramente diferente al comportamiento de los metales en bulto, donde se espera que dentro del metal el campo sea cero.

En la Figura 4.14 b) se muestra el campo para la SPGN de $c = 1.0$ aire:aire. Las flechas

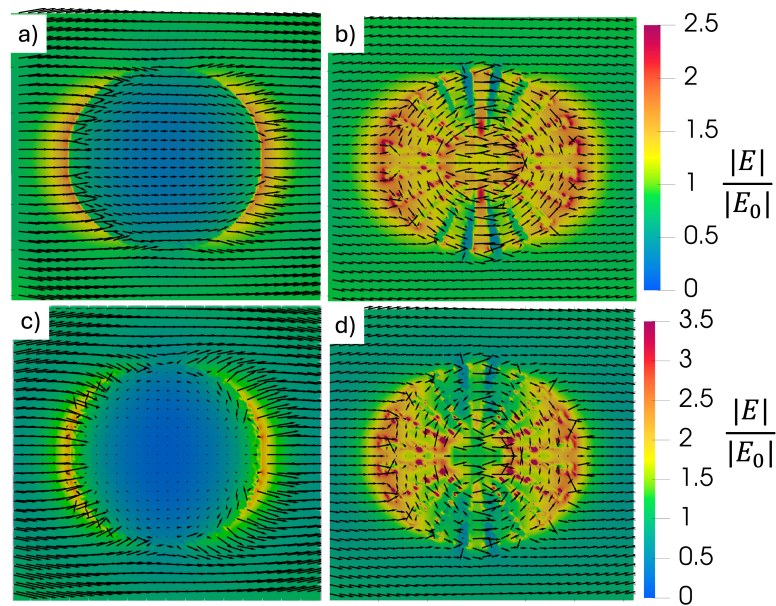


Figura 4.14: Vectores de campo eléctrico en una SPGN con campo incidente polarizado a lo largo del eje y . a) Partícula sólida de oro con radio $a = 100$ nm inmersa en aire, iluminada con luz resonante de longitud de onda $\lambda = 498$ nm. b) SPGN con $c = 1.0$ (aire:aire), irradiada con luz resonante de longitud de onda $\lambda = 544$ nm. c) Partícula sólida inmersa en agua, iluminada con luz resonante de longitud de onda $\lambda = 540$ nm. d) SPGN con $c = 1.0$ (agua:agua), irradiada con luz resonante de longitud de onda $\lambda = 613$ nm.

se escalaron a la mitad para poder ser observadas. Como característica de esta SPGN se muestra un campo distinto de cero en el interior de los poros y en el espacio hueco. En las superficies internas de la parte sólida, en la interfase poro-sólido, se observa una distribución de carga en la superficie que genera un campo que se "mueve" en dirección de las manecillas del reloj en la parte superior y en sentido contrario en la parte inferior. En los poros que se encuentran en el eje de simetría paralelo al campo incidente el campo se anula. Esto se debe a que las superficies se polarizan, siendo las que se encuentran del lado derecho del poro las que adquieren carga positiva y las del lado izquierdo carga negativa. Esta polarización se reduce conforme el eje de simetría de cada poro se va alineando con la dirección del campo eléctrico, de tal forma que para aquellos poros que sí son paralelos al campo, las superficies no se polarizan. Además, debido a la distribución espacial de los poros, en éstos el campo eléctrico se anula, generando zonas donde el campo es prácticamente cero, o muy cercano a cero.

En el centro hueco de la SPGN existe una distribución de campo tipo dipolar. En el espacio hueco existe además otro efecto que intensifica el campo, el conocido efecto punta. Esto se observa en los campos intensos (puntos calientes) que se generan en la parte sólida que intersectan los poros.

En la Figura 4.14 c) se graficaron los vectores de campo para una partícula esférica sólida inmersa en agua. Se evidencia que se excitó el modo plasmónico dipolar. En comparación con la partícula inmersa en aire, la distribución del campo no es completamente superficial, sino que en el interior de la partícula, cerca de la superficie, hay una distribución que genera que en el centro se anule el campo. Obsérvese por ejemplo el lado derecho de la partícula, se aprecia que en el interior hay líneas de campo que apuntan hacia adentro, lo que indica que hay acumulación de carga positiva en el interior. De manera simétrica, en el lado izquierdo de la partícula se concentra en el interior carga negativa. En la Figura 4.14 d) se muestra el campo para la SPGN de $c = 1.0$ agua:agua. Tal como se observa en b), se puede hablar de dos regímenes en la partícula, el campo en el poro y en el espacio hueco. La distribución del campo en los poros produce un "movimiento" del campo simétrico al eje de simetría paralelo a la dirección del campo incidente. En el espacio hueco también se genera una distribución de campo en la superficie de la partícula, ésta parece generar un dipolo en el interior. En el eje de simetría de la SPGN paralelo a \vec{E}_0 el campo se anula.

Los resultados de campo cercano concuerdan con la revisión bibliográfica: La distribución de carga dentro de las nanopartículas porosas promueve zonas o puntos calientes en el interior de la partícula.

4.2 SPGNs en un arreglo periódico hexagonal

En el capítulo 1 se informó de la síntesis de un arreglo bidimensional hexagonal de PGNs con un parámetro de red de 500 nm realizada por Kong y colaboradores [26]. Este trabajo nos sirvió de motivación para realizar cálculos de SPGNs en un arreglo periódico hexagonal. Calculamos las eficiencias ópticas, la reflexión, transmisión y absorción y por último el campo eléctrico. Primero estudiamos las eficiencias ópticas y el campo cercano de la celda unitaria (TUC) de SPGNs descrita en el capítulo 3, variando la distancia de separación entre las partículas. Posteriormente se realizó el estudio del arreglo hexagonal de SPGNs con distintos parámetros de red.

El primer paso para entender lo que sucede en un arreglo periódico de SPGNs, es comprender el comportamiento de la TUC. Presentamos los casos de tres arreglos hexagonales formados por esferas con diferente porosidad. Un arreglo tiene esferas sólidas ($c = 0$), otro tiene esferas porosas con núcleo sólido ($c = 0.5$) y otro tiene esferas porosas con núcleo hueco ($c = 1$). Nos restringimos al caso de poros y medio externo a las partículas sea aire, es decir $n_{in} = n_{ext} = 1.00$. Investigamos los cambios en las propiedades ópticas debido a la distancia de separación D (de centro a centro de las esferas). Esta distancia se varió con el objetivo de observar el acoplamiento entre las partículas dependiendo de la distancia y determinar el parámetro de red de mayor interacción. Se consideró $D = 500$ nm, 400 nm, 300 nm, 215 nm, 210 nm, 205 nm y 200 nm y el tamaño de las SPGNs se mantiene en $R = 100$ nm. Con $D = 200$ nm las SPGNs están en contacto. Se realizaron cálculos para las eficiencias ópticas y el campo cercano para dos estados de polarización de la radiación incidente lineal, horizontal y vertical. Las eficiencias ópticas solo se muestran para el estado de polarización lineal vertical, ya que en ésta se presentan efectos de partículas aisladas más efectos de interacción. El campo cercano se muestra para partículas sólidas, puesto que el interés radica en entender los cambios inducidos por la distancia de separación, además que su TUC presenta una distribución de campo similar para una TUC de SPGNs, con la diferencia de la localización de la LSPR.

4.2.1 Eficiencias ópticas de la celda unitaria

Primeramente se realizó el cálculo de las eficiencias ópticas para un estado de polarización lineal vertical (a lo largo del eje z), variando la distancia de separación D con valores de 200, 300, 400 y 500 nm. En la figura 4.15 a) se presentan los espectros de 2 esferas (dímero) distribuidas como en la TUC de la Figura 3.11. El objetivo es indagar como cambia la respuesta óptica de este dímero a medida que se varía D . En la Figura 4.15 a) se presentan los espectros de esferas sólidas, en b) las SPGNs tienen $c = 0.5$ y en c) las SPGNs tienen $c = 1.0$.

Para las tres TUCs, es posible identificar en la eficiencia de absorción (panel izquierdo) el máximo asociado a la LSPR, cuya posición no se modifica con la distancia, esto es una prueba de la excitación individual del plasmón. También ocurre que el máximo de Q_{abs} de las tres TUCS (dímeros) se asocia a $D = 400$ nm. La posición de las LSPR de la TUC coincide con la LSPR de las partículas aisladas. Para la TUC de SPGNs de $c = 0,0$ la LSPR se encuentra en 500 nm y la LSPR de la esfera aislada en 498 nm. La TUC con SPGNs de $c = 0.5$ tiene resonancia en $\lambda = 530$ nm mientras que de la aislada está en 523 nm. Para la TUC de SPGNs de $c = 1.0$, la LSPR está en 550 nm y en la aislada en 544 nm. Entonces, un arreglo de dos partículas apenas modifica la posición de la resonancia de una sola. Además, se observa que para $D = 200$ nm hay una segunda resonancia en longitudes de onda mayores a 1000 nm. Esta segunda resonancia se asocia al acoplamiento entre los campos de las partículas. A longitudes de onda mayores a la LSPR se muestra un distintivo de la distancia de separación. Conforme aumenta D (sin incluir $D = 200$ nm), se observa que el espectro de Q_{abs} se ensancha ligeramente y adquiere mayor estructura. Mostrando así que, a mayor distancia entre las esferas aumenta su capacidad de absorción en la región del rojo y el NIR. Este cambio se evidencia mejor para partículas porosas.

Respecto a la eficiencia de esparcimiento, Figura 4.15 columna central, se observa que la intensidad crece con la separación de las partículas, siendo más notable para las sólidas. Se obtiene un valor óptimo de esparcimiento para partículas separadas a $D = 500$ nm, donde las SPGNs se comportan prácticamente como aisladas. Esto se entiende ya que Q_{sca} de un conjunto de N partículas que no interactúan entre sí es aproximadamente igual a

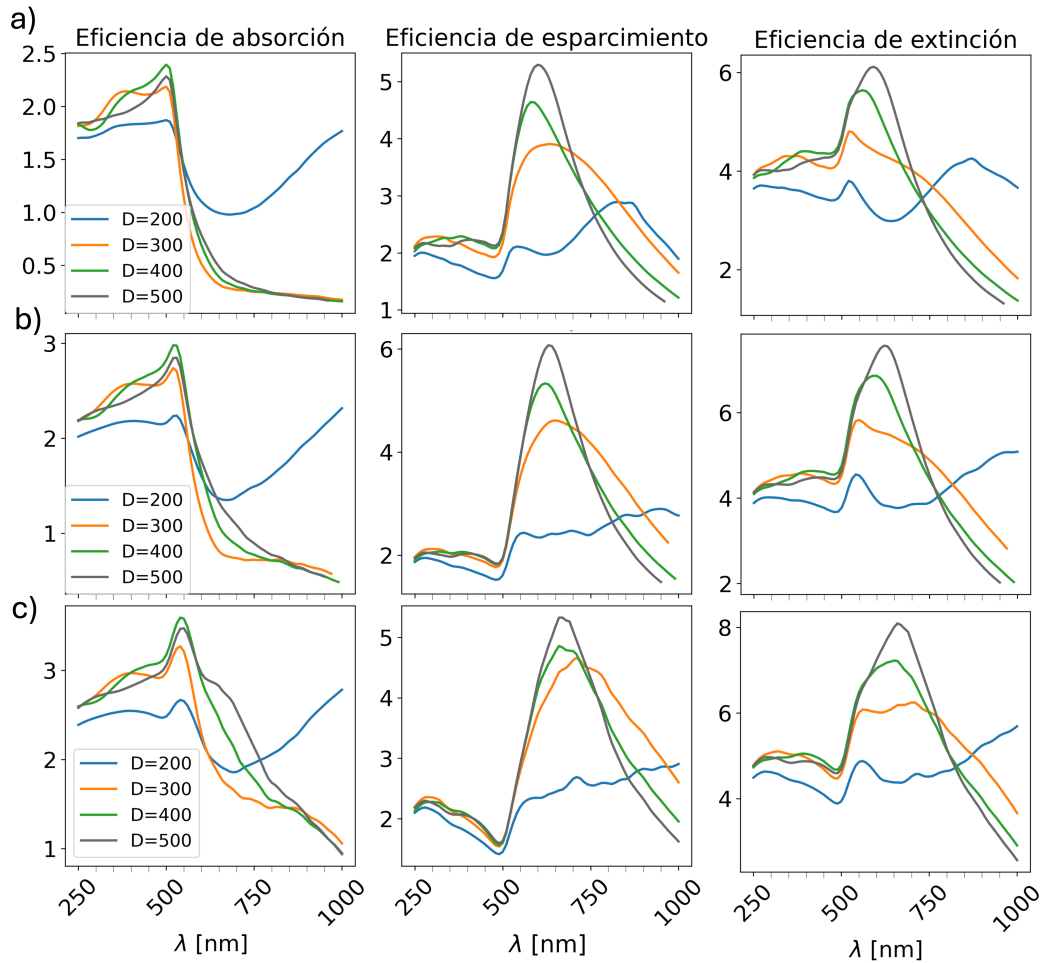


Figura 4.15: Eficiencias ópticas para el arreglo de dos SPGNs en la celda unitaria variando la distancia D entre partículas desde $D = 200$ nm hasta $D = 500$ nm, a la primera distancia las SPGNs están en contacto. La radiación incide normal al plano de la celda unitaria con polarización vertical (a lo largo del eje z). En a) se muestran las eficiencias para el arreglo de SPGNs con $c = 0.0$, es decir, las partículas sólidas, en b) las SPGNs son $c=0.5$, la profundidad de los poros es la mitad del radio de la partícula y en c) las SPGNs son $c = 1.0$, donde alcanzan la máxima profundidad y crean una partícula porosa hueca.

la suma de las N eficiencias [1]. Pero, cuanto más cerca se coloquen se deben considerar las interacciones entre partículas y el esparcimiento de la luz puede ser constructivo o destructivo. Por ello, para $D = 200$ nm se observa un comportamiento más complejo de Q_{sca} . Para la TUC de esferas sólidas, Figura 4.15 a), se identifican dos máximos de esparcimiento. Comparando con los resultados para una esfera sólida aislada, podemos concluir que el primer máximo corresponde a la respuesta individual de cada esfera. Entonces, el segundo

máximo es resultado del esparcimiento total prueba de las dos partículas. Para la TUC de esferas porosas, Figura 4.15 b) y c), la línea espectral presenta mucha estructura, resultado del esparcimiento de luz que resulta de la interferencia constructiva y destructiva de la luz dispersada por cada partícula.

Dado que $Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{sca}$, la curva respectiva adopta características de las curvas de Q_{abs} y Q_{sca} . Lo más relevante es que el máximo que se observa en Q_{ext} se debe al esparcimiento de luz del dímero. Además, la respuesta plasmónica se da a frecuencias menores que el máximo de la Q_{ext} y es menor que el esparcimiento de luz .

Debido a que las eficiencias ópticas para $D = 200$ nm se modifican notablemente en comparación con las de distancias mayores, realizamos cálculos para distancias de separación cortas, con $D = 205, 210, 215$ nm, con el objetivo de investigar el efecto en las eficiencias ópticas debido a la alta interacción entre partículas. En los siguientes resultados se consideró estado de polarización lineal a lo largo del eje z .

Las eficiencias ópticas para la TUC compuesta de dos SPGNs con distancias cortas de separación y radiación incidente con polarización a lo largo del eje z se presentan en la Figura 4.16. En a) las partículas que componen la celda son tal que $c = 0.0$, partículas sólidas, en b) las SPGNs tienen $c = 0.5$ y en c) tienen $c = 1.0$.

En la eficiencia de absorción, mostrada en la primer columna de la Figura 4.16, se aprecia una resonancia que coincide en la posición de la LSPR de las partículas aisladas de sus respectivas porosidades. Ésta no es sensible al cambio en la distancia y se debe a la excitación del plasmón individual de cada esfera en la TUC. Se observa una segunda resonancia a longitudes de onda del infrarrojo. Ésta se corre hacia el azul y decrece en magnitud con el incremento de la distancia. Esto indica que la resonancia se debe al acoplamiento de los campos entre esferas, el cual se debilita con el aumento de D . Además, la magnitud de esta resonancia es mayor para partículas porosas, corroborando que las partículas porosas absorben de manera más eficiente en el infrarrojo.

Obsérvese la eficiencia de esparcimiento en la segunda columna de la Figura 4.16, se muestra un hombro alrededor de los 550 nm, éste mismo se observa para polarización horizontal³. La posición de este máximo no se modifica con el aumento de la distancia y se

³No mostrado en este trabajo

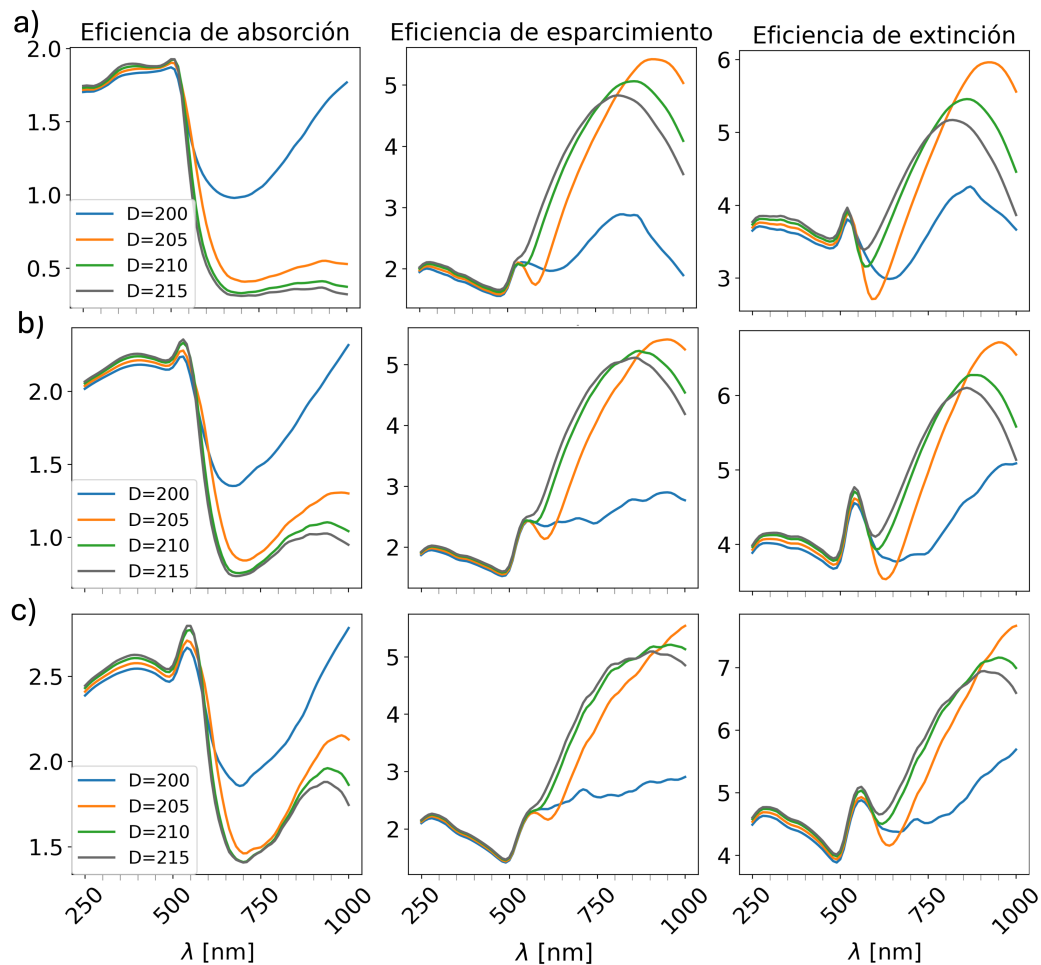


Figura 4.16: Eficiencias ópticas para el arreglo de dos SPGNs en la TUC variando la distancia D entre partículas desde $D=200$ nm hasta $D=215$ nm, a la primer distancia las SPGNs están en contacto. La radiación incide normal al plano de la celda unitaria con polarización vertical (a lo largo del eje z). En a) se muestran las eficiencias para el arreglo de SPGNs con $c = 0.0$, es decir, las partículas sólidas, en b) las SPGNs son $c=0.5$, la profundidad de los poros es la mitad del radio de la partícula y en c) las SPGNs son $c=1.0$, donde alcanzan la máxima profundidad y crean una partícula hueca.

debe al esparcimiento individual de cada SPGN en la TUC. Se observa un segundo máximo a longitudes de onda mayores que es sensible a D . Éste se corre hacia el azul y disminuye su magnitud al alargar la separación entre SPGNs de la TUC. El segundo máximo se debe al esparcimiento total de las esferas. Para las celdas con $D=200$ nm de partículas porosas se observa que el espectro de esparcimiento se vuelve complejo, con un comportamiento sin una clara tendencia y muchos picos debido a la interferencia constructiva y destructiva del

esparcimiento de las dos partículas. Analizar cada uno de estos puntos es una labor fuera de los objetivos de esta tesis, sin embargo nos enfocaremos a observar el campo en la posición de las resonancias dadas en el espectro de absorción.

En la tercer columna de la Figura 4.16 se muestra Q_{ext} para la TUC compuesta de las distintas SPGNs. Debido a que ésta es la suma de las eficiencias de absorción y esparcimiento se observa un pico máximo en longitudes de onda alrededor de los 500 nm que no depende de D . A longitudes de onda mayores hay un segundo máximo. Éste tiene un corrimiento hacia el azul con el incremento de la distancia y una disminución en la intensidad.

4.2.2 Campo eléctrico de la celda unitaria

A continuación se presentan los resultados del campo cercano para las dos partículas sólidas en la TUC con el objetivo de observar la interacción entre ellas. Se consideró $n_{ext} = 1.00$. Las distancias de separación de centro a centro de las SPGNs se fueron modificando de tal manera que $D = 500, 300, 200$ y 205 nm. La radiación incide normal al plano que contiene a la TUC, la longitud de onda es $\lambda = 500$ nm y se eligieron dos estados de polarización: lineal horizontal y lineal vertical. En el sistema de referencia de la TUC éstas son polarización lineal a lo largo del eje y y polarización lineal a lo largo del eje z respectivamente. Se decidió solo presentar los campos de la TUC compuesta de partículas sólidas dado que la distribución del campo en la TUC es similar para partículas porosas con la excepción de la magnitud de éste.

En la figura 4.17 se muestra el modulo del campo eléctrico al cuadrado y los vectores del campo. El estado de polarización es lineal horizontal, es decir a lo largo del eje y con $\lambda = 500$ nm. En la Figura a) la distancia de separación es $D = 500$ nm, en b) es $D = 300$ nm, en c) es $D = 205$ nm y en d) es $D = 200$ nm. Se observa en la Figura 4.17 a) que se excitó el modo de plasmón dipolar, cuya intensidad se ve ligeramente asimétrica. La interacción entre los campos de las esferas es débil, esto se debe a que la distancia de separación es lo suficientemente grande, de tal manera que éstas actúan casi como si estuvieran aisladas.

Al acercar las esferas a $D = 300$ nm, Figura 4.17 b) se observa que el modo dipolar de

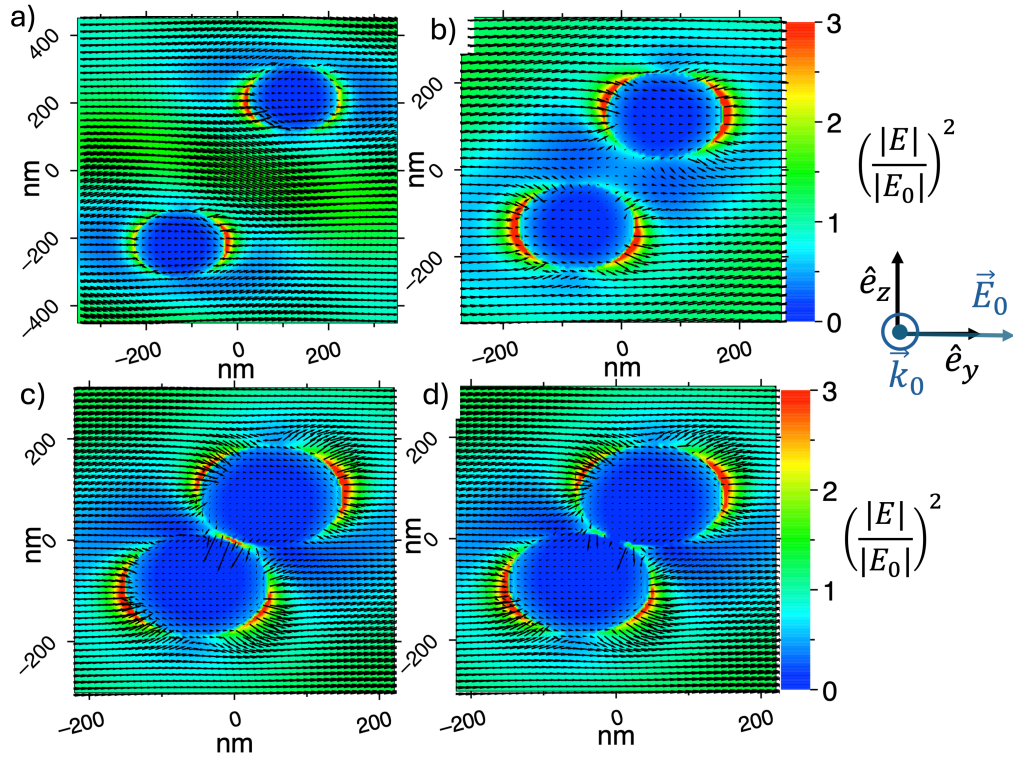


Figura 4.17: Campo cercano de la TUC compuesta de partículas esféricas sólidas de $a = 100$ nm irradiada con luz de $\lambda = 500$ nm y polarización lineal horizontal. Se muestra la intensidad del campo al cuadrado y los vectores de campo. Las flechas de campo se escalaron a la mitad para observarlas mejor. La distancia de separación entre partículas es a) $D=500$ nm, b) $D=300$ nm, c) $D=205$ nm y d) $D=200$ nm.

plasmón individual de cada esferas se vuelve asimétrico en la parte interior de las esferas (al lado derecho de la esfera inferior y al lado izquierdo de la esfera superior). Además, en la línea que une los centros de las esferas el campo se ve disminuido debido al cambio en la distribución de carga superficial.

La figura 4.17 c) muestra el campo para la TUC con $D=205$ nm. La interacción del campo es mayor. Esto provoca que el modo de plasmón individual de las partículas sea asimétrico. Sin embargo, si se observa la TUC completa, el campo y la distribución de la carga son simétricos. También se observa que debido a la distancia, en la zona más cercana entre partículas se genera un campo intenso, formando una región de puntos calientes. Esto es característico de los dímeros [56–58].

En la Figura 4.17 d) se muestra el campo para $D = 200$ nm. En este caso en la zona de contacto el campo no se ve aumentado, en comparación con el caso cuando $D = 205$ nm.

Esto se debe a la ausencia de material dieléctrico entre ellas. A pesar de que no se generan puntos calientes en la zona de contacto, se observa un campo mejorado cerca de esta zona en comparación con el caso con $D = 500$ nm o $D = 300$ nm.

El caso donde la TUC es irradiada con luz de $\lambda = 500$ nm y polarizada lineal vertical (a lo largo del eje z) se muestra en la Figura 4.18. La TUC se compone de nanopartículas esféricas sólidas ($c = 0.0$) de radio $a = 100$ nm de oro. En la imagen a) la distancia de separación es $D = 500$ nm. Para esta distancia es claro que se excita la resonancia dipolar de las partículas aisladas. No se aprecia un acoplamiento entre los campos generados por cada partícula. Similar al caso de polarización horizontal. En la Figura 4.18 b) se presenta la TUC con $D=300$ nm. En este caso, la distribución de carga en las partículas deja de ser de modo dipolar. En la partícula de arriba se observa como hay una concentración de carga positiva en la superficie superior sin embargo, en la zona inferior la carga tiene dos zonas de distribución una del lado derecho donde se ve un exceso de carga negativa y otra del lado izquierdo donde hay una combinación de carga negativa y positiva. En la partícula de abajo la distribución de carga muestra un exceso de carga negativa en la superficie inferior, mientras que en la superficie superior del lado izquierdo hay mayormente carga positiva y del lado derecho una distribución casi homogénea de carga positiva y negativa. Esta forma de distribución de carga origina una disminución del campo entre las partículas.

En la Figura 4.18 c) se muestra el campo para $D = 205$ nm. Debido a la distancia de separación y a la polarización de la luz, se observa un campo fuertemente acoplado, de mayor magnitud que en el caso de polarización lineal horizontal (Figura 4.18 c)). Por otro lado, para $D = 200$ nm, mostrado en la Figura 4.18 d) se observa que en la zona de contacto el campo se anula, pero, en la zona alrededor de este punto también se consigue aumentar el campo debido a las interacciones entre las partículas. Para ambas distancias se aprecia como el modo plasmónico se modifica debido a la distribución de carga en la superficie de las partículas.

Con los resultados obtenidos del campo cercano podemos concluir que, separar ligeramente las partículas genera un acoplamiento más fuerte entre ellas, en comparación con las partículas en contacto, este resultado es consistente con lo reportado en la bibliografía [56–58]. También concluimos que a distancias de separación muy grandes (más de una vez el radio) el acoplamiento es débil. Romero expone que para distancia de separación de

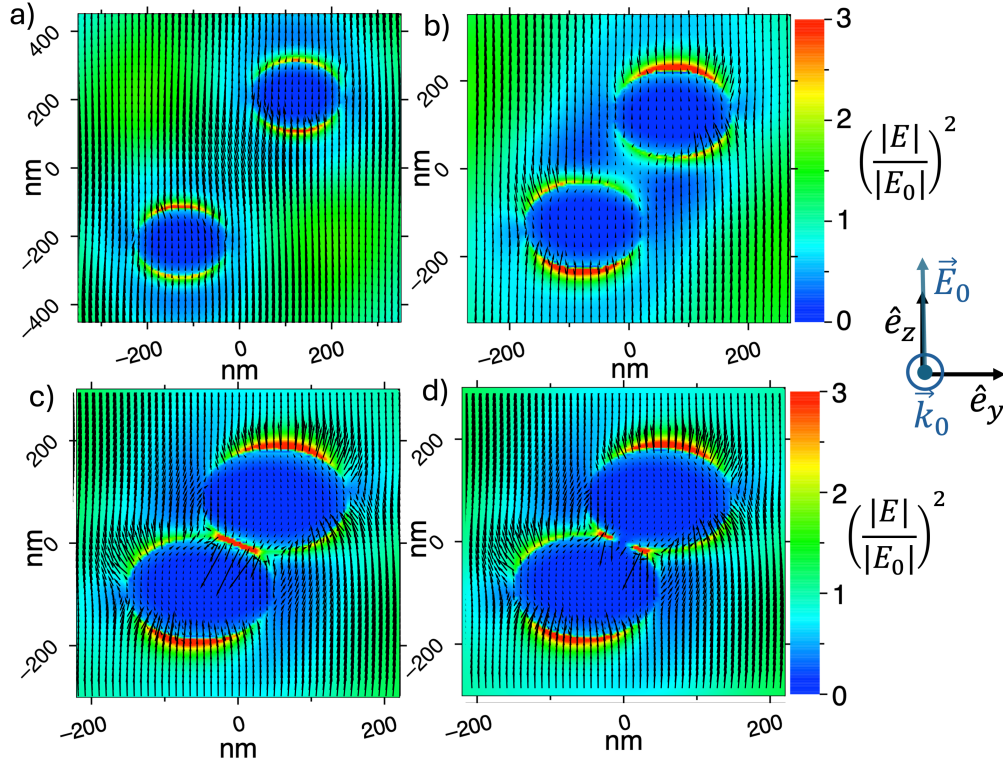


Figura 4.18: Campo cercano de la TUC. La radiación incide normal al plano que contiene a las dos partículas y la polarización es lineal vertical. Se muestran los vectores de campo eléctrico de la celda. El tamaño de las flechas se escalo a la mitad de su tamaño original para una mejor visualización. La distancia de separación centro a centro de las partículas son a) $D=500$ nm, b) $D = 300$ nm, c) $D = 205$ nm y d) $D = 200$ nm.

superficie a superficie de un radio (es decir $D=3R$), el acoplamiento es débil y predomina el modo dipolar de una partícula aislada [56]. Nosotros observamos que para $D = 300$ nm ($D=3a$) cuando la polarización es lineal horizontal el acoplamiento entre los campos de las partículas es débil, sin embargo en el caso de polarización lineal vertical, la interacción de campo produce cambios en la distribución de carga superficial en el dimero.

El último sistema que analizaremos es el arreglo periódico hexagonal de SPGNs con distinta porosidad. Escogimos tres porosidades, $c = 0.0$ que es el caso de las esferas sólidas, $c = 0.5$, y $c = 1.0$ donde los poros alcanzan la máxima porosidad y se conectan en el centro generando un espacio hueco en el interior. Se considera aire como material en el interior de los poros y del medio exterior a las SPGNs. Los parámetros de red usados fueron $D=200$, 205 y 500 nm. La radiación incide normal al plano que contiene el

arreglo de partículas. También presentaremos los resultados para la reflexión, transmisión y absorción. Finalmente se muestran los cálculos del campo cercano, donde se consideró polarización lineal horizontal y vertical para observar el cambio en las interacciones entre partículas.

4.2.3 Eficiencias ópticas del arreglo periódico

Se calcularon las eficiencias ópticas del arreglo hexagonal bidimensional infinito de SPGNs con distintos parámetros de red. Nuestro objetivo es determinar los efectos en la respuesta óptica debido a la variación de la porosidad y al cambio en el parámetro de red. El estado de polarización de la luz incidente es lineal horizontal (a lo largo del eje y). En la figura 4.19 se muestran las eficiencias ópticas del arreglo con $D=500$ nm, variando la porosidad de las SPGNs.

En la Figura 4.19 a) se grafica la eficiencia de absorción. En ésta se observan varios cambios respecto a la SPGN aislada y a la TUC. En el arreglo periódico se presentan dos máximos asociados a resonancias, lo cual contrasta con el caso aislado y el de la TUC (con $D = 500$ nm), en los que se observa un único máximo. El primero se encuentra en $\lambda = 480$ nm para el arreglo de partículas sólidas y se desplaza ligeramente hacia el rojo con el aumento de porosidad, alcanzando $\lambda = 490$ nm para el arreglo de SPGNs de $c = 1.0$. Como el parámetro de red es similar a la longitud de onda de esta resonancia, se relaciona a un modo colectivo conocido como resonancia de superficie de la red (SLR del inglés *surface lattice resonance*), la cual se muestra con una línea vertical punteada en color rojo. Este tipo de resonancias se han observado para arreglos periódicos 1D o 2D de partículas plasmónicas [21, 55]. La SLR se debe a un acoplamiento de la radiación colectiva entre las nanopartículas que forman la red periódica. Entonces, hay una interacción coherente del plasmón y la difracción del esparcimiento múltiple. Esta resonancia se mantiene prácticamente en la misma longitud de onda ya que no depende de la porosidad, sino solamente del parámetro de red. En la sección 4.2.5 se muestra el campo eléctrico cuando la luz incidente tiene esta longitud de onda.

El segundo máximo de Q_{abs} (marcado con una línea punteada de color morado) muestra el mismo comportamiento observado para las partículas aisladas, un corrimiento hacia el rojo y el incremento de la absorción con el aumento de la porosidad. En la sección 4.1.1 ya se dió detalle del origen de este comportamiento. Además, hay un corrimiento hacia el rojo de

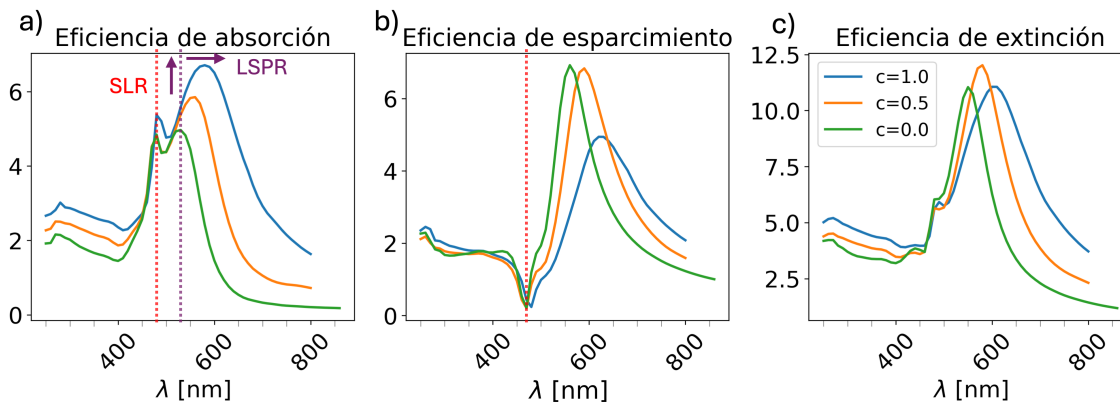


Figura 4.19: Eficiencias ópticas del arreglo hexagonal de SPGNs, el parámetro de red es $D=500$ nm. La radiación incidente es normal al plano del arreglo de partículas y tiene polarización a lo largo del eje y . Se varía la porosidad de las partículas, en azul se muestran los espectros de las SPGNs con máxima porosidad, $c = 1.0$, en naranja las SPGNs con $c = 0.5$, en verde las SPGNs con $c = 0.0$ que corresponden a las esferas lisas.

la LSPR de la red respecto a la LSPR de una SPGN aislada. Esto se debe al acoplamiento de los modos dipolares de los plasmones que generan fuerzas restauradoras modificando la distribución de carga tal como se vio en los resultados del campo eléctrico (sección 4.2.2) de la TUC. Por lo tanto, se modifica la posición de la resonancia del plasmón [3]. La diferencia entre la LSPR de una SPGN aislada y en el arreglo hexagonal es 32 nm para $c=0.0$, 37 nm para $c=0.5$ y 36 nm para $c=1.0$.

Dado que la distancia de separación entre SPGNs es grande (2.5 veces el diámetro) respecto a su tamaño, la LSPR se asocia al modo individual de cada SPGN. Esta hipótesis se respalda por el débil acoplamiento entre partículas que se da para esta distancia de separación. En la sección 4.2.5 se mostrará como interactúan los campos eléctricos de las partículas del arreglo en la LSPR.

La eficiencia de esparcimiento, Figura 4.19 b), muestra que, en la posición de la SLR ($\lambda = 480$ nm), se encuentra un mínimo, lo que indica que en esta resonancia de la red el campo se confina en el plano de las partículas. Además, el máximo del esparcimiento tiene un corrimiento hacia el rojo con la porosidad así como una disminución en su intensidad. Esta tendencia también se observó para una SPGN aislada, donde se planteó como hipótesis que la tendencia del esparcimiento con la porosidad se relaciona con una menor cantidad de material sólido que disminuye el esparcimiento, compitiendo con el aumento de área superficial que actúa como superficie esparcidora. Para $c = 0.5$ el valor de la intensidad es similar

al de las partículas sólidas dado que la disminución del esparcimiento por el material sólido ausente en la SPGN se compensa con el aumento de esparcimiento por el incremento de área superficial. En cambio, para la partícula de $c = 1.0$ el esparcimiento es significativamente menor dado que hay menos material sólido restante en la SPGN por el espacio hueco en el interior.

Cuando la SPGN está aislada, Q_{abs} resultó menor que la Q_{sca} debido al tamaño de la partícula. Sin embargo, en el caso del arreglo periódico las eficiencias tienen intensidad muy similar entre ellas. Este aumento de la absorción es una característica del sistema periódico. Por tanto, Q_{ext} , Figura 4.19 c), es de mayor intensidad para el arreglo periódico comparado con el sistema aislado. Sumado a esto, Q_{ext} también muestra un corrimiento hacia el rojo del máximo y un hombro en 480 nm debido a la SLR.

Para el caso del dímero que forma la TUC, se encontró que a distancias de separación menores a 15 nm se crea una región de interacción entre partículas generando una zona de campo de gran intensidad. Motivados por este resultado, también realizamos cálculos de la red hexagonal con parámetros de red $D = 200$ nm y $d = 205$ nm. Los poros están llenos de aire y la SPGN se encuentra en aire con $n_{\text{in}} = n_{\text{ext}} = 1.00$. La radiación incide normal al plano de la red y la polarización se consideró a lo largo del eje y .

Las gráficas de Q_{abs} de un arreglo periódico hexagonal con $D = 200$ nm se encuentran en la Figura 4.20 a). Nuevamente observamos un incremento en la intensidad de la absorción con el aumento de la porosidad debido a la modificación de la parte imaginaria de la función dieléctrica de las SPGNs. Además, se observa un ensanchamiento del espectro a mayor c , esto se debe a que el sistema es compacto, hay una fuerte interacción entre las SPGNs y por lo tanto la radiación se absorbe de manera más efectiva. Más aún, ocurre que la LSPR no se encuentra bien definida para las tres porosidades, sino que se observan ligeros picos, los cuales asociamos a más de una LSPR del sistema. En el caso del arreglo con partículas sólidas (línea verde), se observa una única resonancia en $\lambda = 600$ nm. Para $c = 0.5$ (línea naranja) se observa una resonancia en $\lambda = 580$ nm y otra de menor intensidad en $\lambda = 660$ nm. Para el arreglo de SPGNs de $c = 1.0$ la primera resonancia se encuentra en $\lambda = 580$ nm y la segunda en $\lambda = 690$ nm. Dado que la porosidad incrementa la intensidad de la absorción, entonces es posible observar las dos resonancias. En la eficiencia de

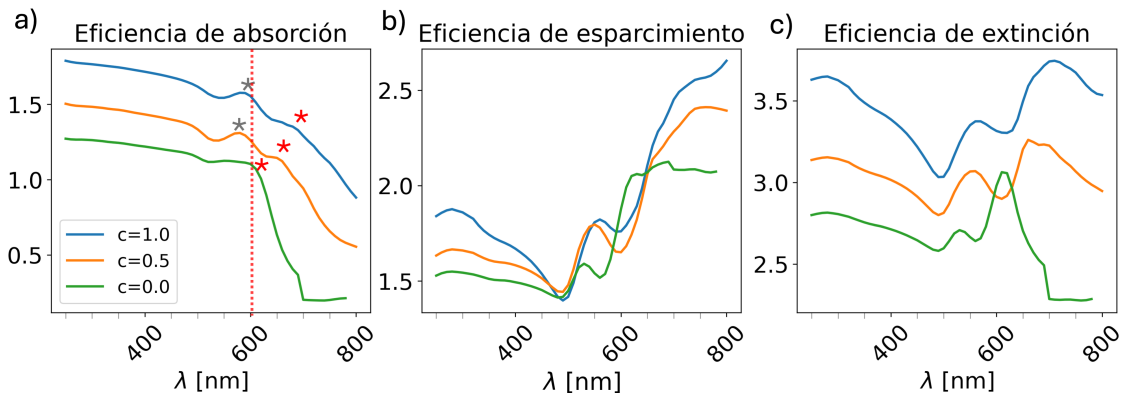


Figura 4.20: Eficiencias ópticas del arreglo hexagonal de SPGNs con parámetro de red $D = 200$ nm, es el caso donde las partículas están en contacto. La profundidad de los poros fue incrementando, de $c = 0.0$ que corresponde a las partículas sólidas, $c = 0.5$ y $c = 1.0$ donde los poros alcanzan la máxima profundidad. La radiación incide normal al plano del arreglo con polarización a lo largo del eje y . Con estrellas color gris se marca las primer resonancia del arreglo periódico. Con estrellas color rojo se ubica la segunda resonancia.

esparcimiento, véase la Figura 4.20 b), se observan líneas espectrales con mucha estructura debido al esparcimiento de la luz entre partículas. En general, el esparcimiento tiene una tendencia creciente a partir de los 600 nm. A estas longitudes de onda el esparcimiento domina la interacción de la luz con el arreglo periódico. Se presume un segundo máximo de esparcimiento para longitudes mayores a 800 nm, tal como ocurre para el caso de la TUC, sin embargo la limitación computacional nos permitió realizar los cálculos solo hasta 800 nm.

En la eficiencia de extinción, Figura 4.20 c), se observa un pico alrededor de los 560 nm que se corre ligeramente hacia el rojo con el aumento de la porosidad. Éste se debe al pico observado en la eficiencia de esparcimiento a estas longitudes de onda. Se observa además un máximo en longitudes de onda mayores a los 600 nm, que tiene un desplazamiento hacia el rojo relacionado con la porosidad.

Ahora nos concierne el análisis del sistema periódico con $D = 205$ nm. En la Figura 4.21 a) presentamos las gráficas de Q_{abs} modificando la porosidad de las SPGNs en el arreglo. En contraste con los resultados para $D = 200$ nm, Figura 4.20 a), el espectro es más suave. Sin embargo, la LSPR del sistema no logra dilucidarse de manera correcta, por lo que la hemos identificado por el cambio en la pendiente de la gráfica. Con estrellas de

color morado marcamos la LSPR. En cuanto a la tendencia, se observa el corrimiento hacia el rojo de la LSPR así como el incremento de la intensidad conforme aumenta la porosidad en las SPGNs. Además, debido a la periodicidad, la LSPR se corre hacia el rojo respecto a la LSPR de la SPGN aislada. Para $c = 0.0$ el corrimiento es de 62 nm, con $c = 0.5$ es de 77 nm y para $c = 1.0$ de 76 nm.

El espectro de la eficiencia de esparcimiento, Figura 4.21 b), muestra un comportamiento

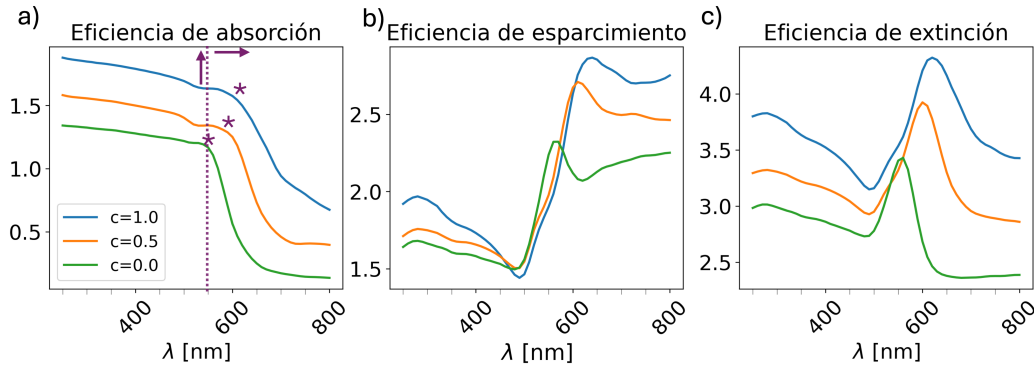


Figura 4.21: Eficiencias ópticas del arreglo hexagonal de SPGNs de parámetro de red $D = 205$ nm. Se varió la profundidad de los poros de tal manera que, $c=0.0$, 0.5 y 1.0 . La radiación incide normal al plano que contiene a las SPGNs y tiene polarización a lo largo del eje y .

menos complejo comparado con la red con $D = 200$ nm. Se observa claramente un pico máximo de esparcimiento que se corre hacia el rojo al incrementar la porosidad. De la misma manera que se ha explicado hasta ahora, el corrimiento hacia el rojo se debe a que la función dieléctrica de la SPGN se ve modificada debido al material dieléctrico dentro de los poros. Ahora, se observa que la intensidad del esparcimiento aumenta con la porosidad lo cual contrasta con el caso $D = 500$ nm. En ese caso la disminución del esparcimiento con la porosidad se explica debido a que la distancia de separación entre SPGNs es demasiado grande, de tal manera que éstas se comportan como aisladas. En este caso, el sistema es compacto, por lo que la pérdida de esparcimiento se ve compensada con el aumento de área efectiva de esparcimiento de la red. Por otro lado, a longitudes de onda > 600 nm, el esparcimiento es predominante y tiende a ser constante, aunque haría falta extender el cálculo para verificarlo, lamentablemente la demanda computacional excede la infraestructura disponible.

En la Figura 4.21 c) se muestra la Q_{ext} para el arreglo con $D = 205$ nm. Se observa un

máximo en la extinción que se corre hacia el rojo y aumenta su intensidad en relación con la porosidad de las SPGNs que componen la red. En la tabla 4.2 se presentan las posiciones de los máximos de las eficiencias ópticas en donde se evidencia el corrimiento hacia el rojo.

Tabla 4.2: Posición de los puntos máximos de las eficiencias ópticas de un arreglo hexagonal de SPGNs de parámetro de red $D= 205$ nm. La profundidad de los poros se incrementó. Hay un corrimiento hacia el rojo de la posición de los máximos conforme aumenta la profundidad de los poros. La posición de la resonancia del plasmón se corre hacia el rojo en comparación con la red con $D= 500$ nm, lo que muestra una interacción entre las SPGNs.

c	Máx Q_{ext} (nm)	Máx Q_{abs} (LSPR) (nm)	Máx Q_{sca} (nm)
0.0	560	560	570
0.5	600	600	600
1.0	610	620	640

4.2.4 Reflexión, Transmisión y absorción del arreglo periódico

A continuación se presentan los espectros de la reflexión, transmisión y absorción ($1 - R - T$). Estos espectros se obtuvieron con los elementos de la matriz de Mueller, usando las ecuaciones (2.113), (2.114) y (2.115). Se eligió la reflexión y transmisión con polarización paralela al plano de esparcimiento, en este caso al considerar incidencia normal al plano, la polarización paralela coincide con el eje y .

En la figura 4.22 se muestran los espectros para el arreglo hexagonal con parámetro de red $D = 500$ nm, la profundidad de los poros de la SPGN fue incrementando, $c = 0.0$, 0.5 y 1.0. En la Figura 4.22 panel izquierdo se muestra la reflexión de la red. En longitudes de onda entre 250 nm y 540 nm la reflexión es cero, este comportamiento es lógico ya que la parte real de la función dieléctrica del oro, a estas longitudes de onda es muy cercana a cero, por lo que se espera una menor reflexión. Además, recordando los resultados de $\overline{\cos \theta}$, a estas longitudes de onda la SPGN aislada esparce hacia adelante la radiación, por lo que la reflexión, que es esparcimiento hacia atrás, es prácticamente cero. En $\lambda = 480$ nm existe un pequeño máximo, el cual decrece su valor conforme aumenta la porosidad de las SPGNs. Luego entre 550 nm y 650 nm hay otro máximo de reflexión, el cual se corre hacia el rojo al incrementar la porosidad y disminuye su valor. Se observa que el porcentaje de la luz reflejada por el arreglo periódico es sensible a la porosidad de las esferas. La reflexión

disminuye a mayor porosidad, ver panel izquierdo de la Figura 4.22. A longitudes de onda mayores a 650 nm la reflexión decrece monótonamente y tiene el mismo valor para todas las porosidades.

En el panel central de la Figura 4.22 se muestra la transmisión del sistema con $D = 500$

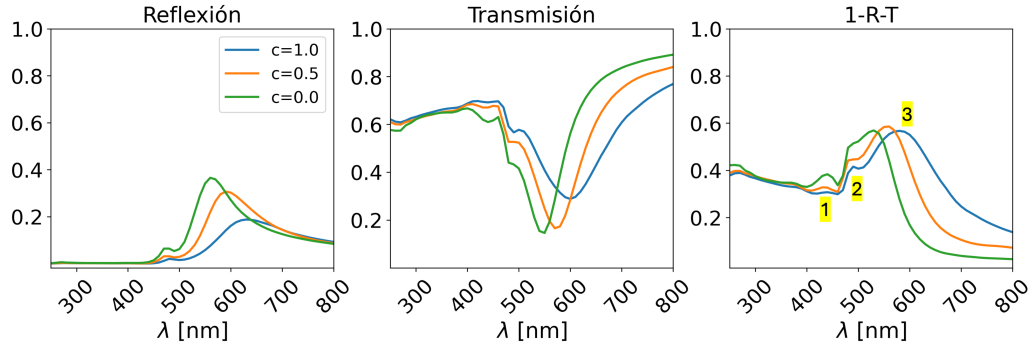


Figura 4.22: Reflexión, transmisión y absorción del arreglo hexagonal de SPGNs con parámetro de red $D=500$ nm. La profundidad de los poros se varió de tal manera que se presentan los resultados para $c=0.0, 0.5$ y 1.0 . La radiación incide normal al plano del arreglo. Se eligió la polarización de la radiación incidente, transmitida y reflejada paralela al plano de las partículas.

nm. Se observa que a longitudes de onda entre 250 y 450 nm la red transmite alrededor del 70% , esto se debe a que la distancia entre SPGNs, $D = 500$ nm (2.5 veces el diámetro), permite que la radiación sea transmitida. Sumado a esto, el esparcimiento de la radiación para una SPGN aislada es principalmente hacia adelante a estas longitudes de onda, por lo tanto, el arreglo periódico tiende a transmitir. Después, en 490 nm se observa un mínimo local de transmisión, ésta coincide con la resonancia de la LSR, como a esta longitud de onda la radiación se confina en la red entonces la transmisión disminuye. Luego, el mínimo absoluto de la transmisión, conocido como banda óptica prohibida se corre hacia el rojo con la porosidad. Tal como se espera, esta banda es menor para las partículas sólidas en comparación con las partículas porosas. Los tres arreglos periódicos transmiten bien el naranja, el rojo y el NIR ya que a sus longitudes de onda transmiten entre el 60 y 80%. El aumento de la transmisión para estas longitudes de onda lo atribuimos al espaciamiento entre SPGNs.

La radiación que no se reflejó o se transmitió es absorbida por el arreglo hexagonal o esparcida en otras direcciones, véase la Figura 4.22 panel derecho. De manera general, $1-R-T$ incluye a la luz esparcida en direcciones diferentes a la especular o en dirección de la inciden-

cia. Para determinar si hay luz difractada por la red, se realizaron cálculos del esparcimiento de la luz para longitudes de onda entre 250 nm a 500 nm, donde se permiten ordenes de difracción distintos al (0,0). Sin embargo, los resultados (no presentados aquí), muestran que el esparcimiento en ordenes de difracción (1,0), (0,1), (-1,0), (0,-1) y (1,1) son completamente despreciables, por lo que no hay luz difractada en direcciones mayores a (0,0). De esta manera, para estas longitudes de onda la absorción es 1-R-T. Por otro lado, de 250 a 400 nm los sistemas absorben la radiación debido a las transiciones de los electrones interbanda. La magnitud de la absorción es igual para las tres porosidades, ligeramente menor a 0.4. Alrededor de 440 nm existe un máximo local etiquetado como 1, el cual disminuye con la porosidad, este pico de absorción puede corresponder a un modo plasmónico cuadrupolar, el cual no se observa en la eficiencia de extinción dado que se encuentra en longitudes de onda donde los efectos interbanda son importantes. En 490 nm hay un hombro (etiquetado con 2) que tiene un valor mayor para las partículas sólidas, éste concuerda con el máximo de la eficiencia de absorción que asociamos a una SLR. Esto quiere decir que en este modo de la red, la radiación es absorbida en el plano del arreglo. El máximo absoluto, entre 550 nm y 650 nm, de absorción tiene un corrimiento hacia el rojo y la curva se vuelve más ancha a mayor porosidad, tal como se observó para Q_{abs} . De acuerdo con la longitud de onda de este máximo, corresponde a la LSPR. Se observa que a medida que aumenta la porosidad, el arreglo periódico absorbe mejor el amarillo, naranja, rojo y NIR.

A continuación analizaremos los casos de parámetros de red pequeños. La reflexión, transmisión y absorción para el arreglo hexagonal de $D=200$ nm se muestran en la figura 4.23. La profundidad de los poros fue incrementando tal que $c=0.0, 0.5$ y 1.0 . La radiación incide normal al plano y se considera polarización paralela al plano de la red. En este caso el arreglo tiene un empaquetamiento compacto, por lo que se espera que la interacción con la radiación tienda al comportamiento de una película de oro. Empecemos analizando la reflexión en el panel izquierdo de la Figura 4.23. Se observa que ésta crece monótonamente con la longitud de onda de la radiación incidente. Este comportamiento es concordante con la función dieléctrica del oro, véase Figura 3.13, donde se muestra que la parte real es negativa y decrece monótonamente, por lo tanto la radiación será reflejada. También observamos que la magnitud de la reflexión disminuye con la porosidad, esto se debe al comportamiento de la función dieléctrica de la SPGN al introducirle material dieléctrico en los poros, la parte real se vuelve menos negativa atenuando así el comportamiento metálico

y por lo tanto disminuyendo la reflexión.

Ahora, en cuanto a la transmisión, Figura 4.23 panel central, podemos observar que es

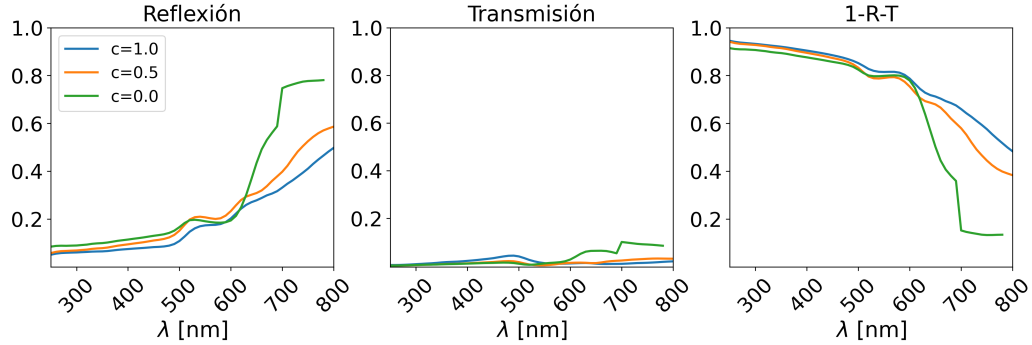


Figura 4.23: Reflexión, transmisión y absorción del arreglo hexagonal de SPGNs con $D=200$ nm. Se varía la profundidad de los poros, se usa $c = p/r$ para medir el cambio en la profundidad. La radiación incide normal al plano de las SPGNs.

casi cero para todo el rango de longitudes de onda. Dado el empaquetamiento, la radiación se encuentra con una barrera densa de partículas de oro, por lo tanto o bien es reflejada o absorbida, más no transmitida.

En la Figura 4.23 panel derecho se muestra la absorción para la red con $D = 200$ nm. Se observa que la absorción es predominante para estos arreglos en la mayor parte del espectro. En longitudes de onda entre 250 nm y 500 nm esta absorción se debe a las transiciones de los electrones interbanda. Después, cerca de 600 nm se observa un hombro en la curva, la cual representa la LSPR. A longitudes de onda > 600 nm la absorción es mayor para partículas porosas.

En la figura 4.24 se presentan la reflexión, transmisión y absorción para el arreglo hexagonal de SPGNs con parámetro de red $D=205$ nm, la profundidad de los poros fue incrementando, $c=0.0, 0.5$ y 1.0 . La radiación incide normal al plano del arreglo y la polarización es paralela al plano de esparcimiento. En general se observa un comportamiento similar al caso con $D = 200$ nm. La reflexión, panel izquierdo, tiende a ser constante a longitudes de onda del infrarrojo. En cuanto a la transmisión, hay un máximo absoluto que tiene un corrimiento al rojo y cuya magnitud decrece con la porosidad. A longitudes de onda del NIR los tres espectros convergen. La absorción, panel derecho Figura 4.24, predomina en longitudes de onda menores a 600 nm y para las tres porosidades es cercano

al 90%. A longitudes de onda mayores a 600 nm, la absorción se reduce alcanzando valores menores del 20% para las partículas sólidas y del 40% para las SPGNs huecas.

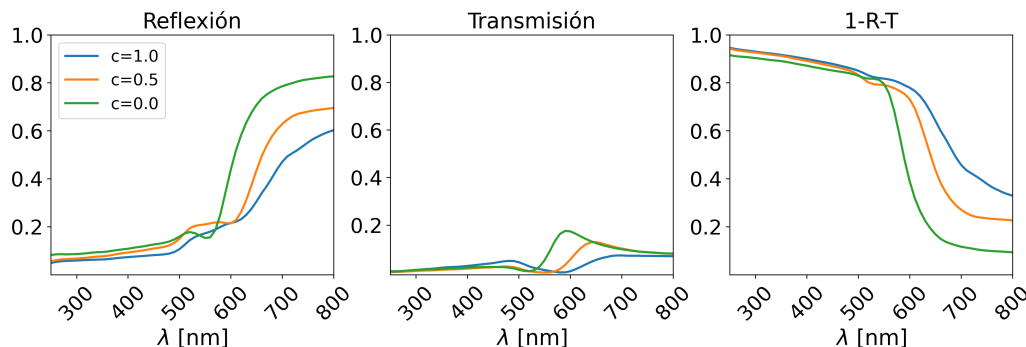


Figura 4.24: Reflexión, transmisión y absorción del arreglo hexagonal de SPGNs con $D=205$ nm. Se varía la profundidad de los poros, se usa $c = p/r$ para medir el cambio en la profundidad. La radiación incide normal al plano de las SPGNs.

4.2.5 Campo eléctrico del arreglo periódico

Es interesante determinar la magnitud del campo eléctrico para el arreglo hexagonal de nanopartículas, sobre todo porque permite observar cuales son las zonas donde las partículas generan puntos calientes, los cuales como se ha mencionado, son los responsables del efecto SERS. Se presentan los resultados del campo para tres distancias de separación, $D = 200, 205$ y 500 nm, para partículas porosas con $c = 0.0, 0.5$ y 1.0 . Los sistemas son del tipo aire:aire. Para cada caso se presenta el campo en la posición de la resonancia mostrada en las eficiencias de absorción correspondiente. Hay dos casos para la polarización incidente: polarización lineal horizontal (a lo largo del eje y) y polarización lineal vertical (a lo largo del eje z). En todos los casos se presenta el plano que pasa exactamente por la mitad de las esferas.

En la Figura 4.25 se muestra el campo del arreglo hexagonal con parámetro de red $D = 200$ nm. El campo incide normal al plano del arreglo, en dirección \hat{e}_x . En las figuras superiores el campo tiene polarización horizontal y en las figuras inferiores polarización vertical.

En la Figura 4.25 a)⁴ el arreglo contiene partículas sólidas y la longitud de onda es la reso-

⁴se usó un programa distinto para graficar el campo, por eso se observa un cambio en la escala de colores

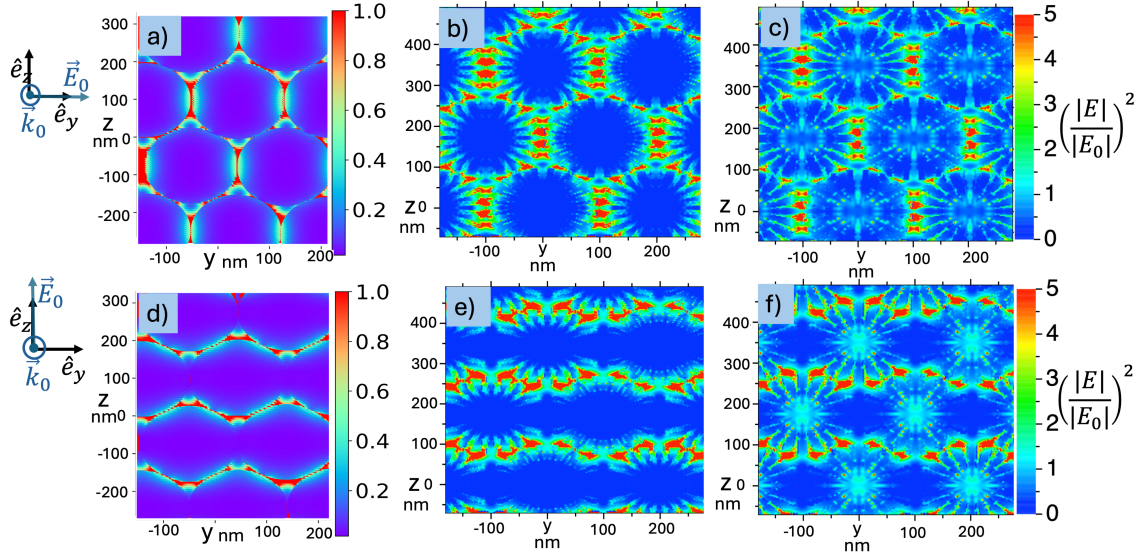


Figura 4.25: Campo del arreglo hexagonal de SPGNs con parámetro de red $D=200$ nm. La radiación incide normal al plano que contiene a las partículas, en dirección \hat{e}_x . En las figuras superiores el estado de polarización es lineal horizontal (a lo largo del eje y), en las inferiores es lineal vertical (a lo largo del eje z). En a) y d) las partículas son esferas sólidas ($c = 0.0$) y la longitud de onda es $\lambda = 600$ nm. En b) y e) las SPGNs son de $c = 0.5$ y $\lambda = 580$ nm. En c) y f) las SPGNs son de $c = 1.0$ con $\lambda = 580$ nm. Para cada caso la longitud de onda se escogió en resonancia de la LSPR.

nancia de la LSPR ($\lambda = 600$ nm) con polarización lineal horizontal. Se observa que el campo eléctrico es más intenso en el espacio entre partículas que en otras zonas. Como vimos en la sección 4.2.2, Figura 4.17, cuando las partículas se están tocando, a pesar de estar en resonancia, el campo no es tan intenso. En la Figura 4.25 d) el sistema es el mismo que en la Figura 4.25 a), solo que la luz incidente tiene polarización lineal paralela al eje z . Derivado del acoplamiento de los campos eléctricos de cada NP, se observa un modo diferente al del caso mostrado en a). Por lo tanto, el estado de polarización de la luz incidente determina el lugar de las zonas de mayor magnitud del campo eléctrico. Nótese que a diferencia del resultado mostrado en las Figuras 4.17 y 4.18, la distribución del campo alrededor de una partícula es completamente simétrica respecto al eje Y y al eje Z . Esto se debe a que claro el sistema periódico tiene simetría en estas direcciones. Entonces, el patrón de intensidades del campo eléctrico generado por el arreglo indica que la distribución de carga es simétrica. Para comparar con el arreglo de partículas sólidas, se graficó el campo para el arreglo compuesto de SPGNs. En la Figura 4.25 b) y e) el arreglo hexagonal se compone de SPGNs de

$c = 0.5$, la longitud de onda incidente es $\lambda = 580$ nm. En esta longitud de onda se mostró la LSPR más intensa, véase la Figura 4.20. En b) la polarización de la radiación es lineal horizontal y en e) lineal vertical. Se observa que el acoplamiento de los campos de las SPGNs es similar a la de partículas sólidas en cuanto a la distribución espacial. Sin embargo, debido a la porosidad hay más zonas de mayor intensidad de puntos calientes. Además, ya que el campo es capaz de introducirse en los poros, el campo no solo se intensifica en la superficie de las NPs, sino también en su interior, justo dentro de los poros.

En la Figura 4.25 c) y f) el arreglo periódico se compone de SPGNs de $c = 1.0$. En c) la polarización de la luz es a lo largo de eje y y en f) a lo largo del eje z . El acoplamiento de los campos es similar a las SPGNs de $c = 0.5$. Se observan zonas de puntos calientes entre partículas debido a la porosidad. Ya que hay un espacio hueco en el interior de las SPGNs el campo se concentra en él. Para la polarización horizontal (en c)) el campo en el hueco es menos intenso, comparado con la polarización vertical (en f)), en este último caso se observan algunos puntos calientes dentro. Los arreglos periódicos de esferas porosas generan zonas donde $|E|^2$ es hasta 5 veces el valor alcanzado por los arreglos de esferas sólidas. Además, gracias a los poros y a los núcleos huecos, se generan zonas con $|E|^2$ distinto de cero en el interior de la NP.

Prosiguiendo con el campo del arreglo hexagonal para distancias cortas, en la Figura 4.26 se exponen los campos para el arreglo hexagonal con $D = 205$ nm. El campo incide normal al plano del arreglo, en dirección \hat{e}_x . En las imágenes superiores el campo tiene polarización a lo largo del eje y y en las inferiores polarización a lo largo del eje z . En las figuras a) y d) se muestra el arreglo de partículas sólidas, $c = 0.0$ y la longitud de onda es $\lambda = 560$ nm, en la LSPR. Se observa que dado que hay un espacio entre las partículas, la zona de puntos calientes es mayor, para ambas polarizaciones, pero a pesar de esto, la escala del campo tuvo que reducirse a 1 para poder ser observado en detalle, por lo que el campo no es muy intenso. Además se observa que para polarización horizontal hay un mejor acoplamiento entre las partículas, esto se debe a que hay una mayor superficie de interacción. Por el contrario, cuando la polarización es vertical se observa como el plasmón de las partículas tiene cuatro polos, que se acoplan entre las dos partículas superiores y las dos inferiores. Esto provoca que la distribución de carga sea menor en cada zona de puntos calientes y por lo tanto el campo generado sea menor.

En la Figura 4.26 b) y e) las SPGNs son de $c = 0.5$ y en c) y f) las SPGNs tiene $c = 1.0$. El

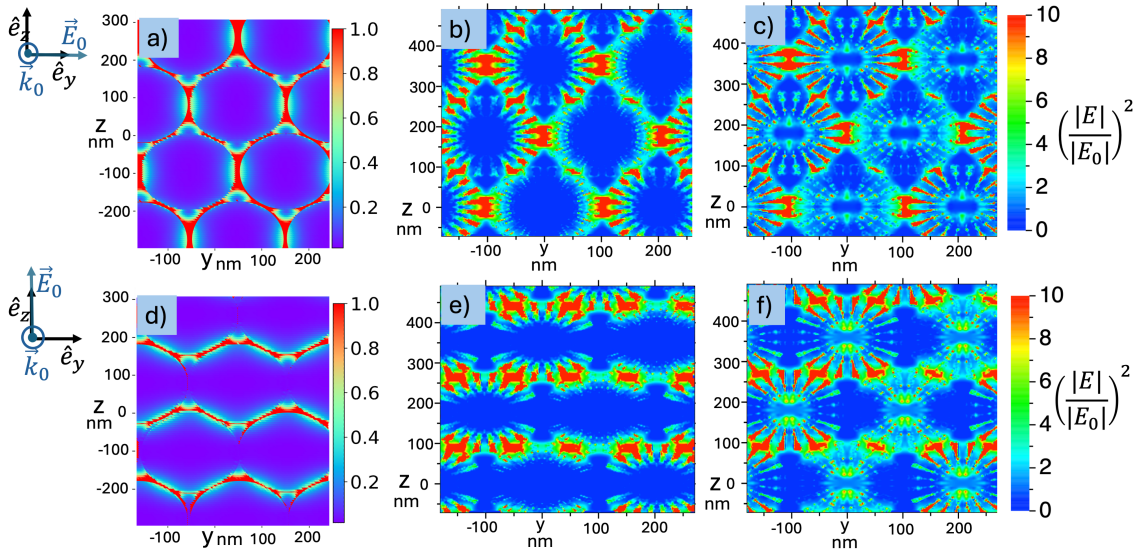


Figura 4.26: Campo del arreglo hexagonal de SPGNs con parámetro de red $D=205$ nm. La radiación incide normal al plano que contiene a las partículas. En las imágenes de la fila superior el estado de polarización de la radiación incidente es lineal horizontal. El estado de polarización es lineal vertical en las imágenes inferiores. En a) y d) el arreglo se compone de esferas sólidas (SPGNs con $c = 0.0$) y la longitud de onda es $\lambda = 560$ nm. En b) y e) la red es de SPGNs de $c = 0.5$ con $\lambda = 600$ nm. En c) y f) el arreglo contiene SPGNs de $c = 1.0$ con $\lambda = 610$ nm. La longitud de onda escogida está en resonancia.

comportamiento para estos arreglos muestran comportamientos similares a los observados para $D=200$ nm, pero debido a que hay una separación de superficie a superficie de 5 nm, la zona de puntos calientes es más grande, sobre todo para las SPGNs de $c = 0.5$. Pero, para las SPGNs de $c = 1.0$ el campo se confina en el hueco. A esta distancia de separación la intensidad del campo en los puntos calientes es mayor que cuando están en contacto, lo que concuerda con lo observado para la TUC en las Figuras 4.17 y 4.18. También se observa que en el interior de los poros (en espacial con $c = 1.0$) se generan puntos calientes.

Es claro que, debido a la disposición de las partículas y la cercanía entre ellas el campo generado es intenso para las partículas porosas. Por supuesto esto es ideal para aplicaciones en el mejoramiento del efecto SERS. Sin embargo, sintetizar un arreglo hexagonal compacto de partículas porosas de oro puede ser un reto experimental. Por eso, siguiendo en el espíritu de comparar nuestros resultados con el sistema sintetizado por Kong et al. [26], también analizamos el campo eléctrico del arreglo hexagonal con $D = 500$ nm para las tres

porosidades que hemos estado trabajando.

En la Figura 4.27 se muestra el campo para el arreglo hexagonal de SPGNs con $D = 500$ nm en la longitud de onda de la SLR. La radiación incide normal al plano del arreglo, en dirección \hat{e}_x . Las figuras superiores corresponden al caso donde la polarización es a lo largo del eje y y en las inferiores a lo largo del eje z . En a) y d) el arreglo se compone de partículas esféricas sólidas y la longitud de onda es $\lambda = 480$ nm. En b) y e) las SPGNs en el arreglo son de $c = 0.5$ y $\lambda = 490$ nm. En c) y f) el arreglo consta de SPGNs de $c = 1.0$ con $\lambda = 490$ nm.

Primero observemos el campo cuando la polarización es en y , Figura 4.27 a), b) y c). Se

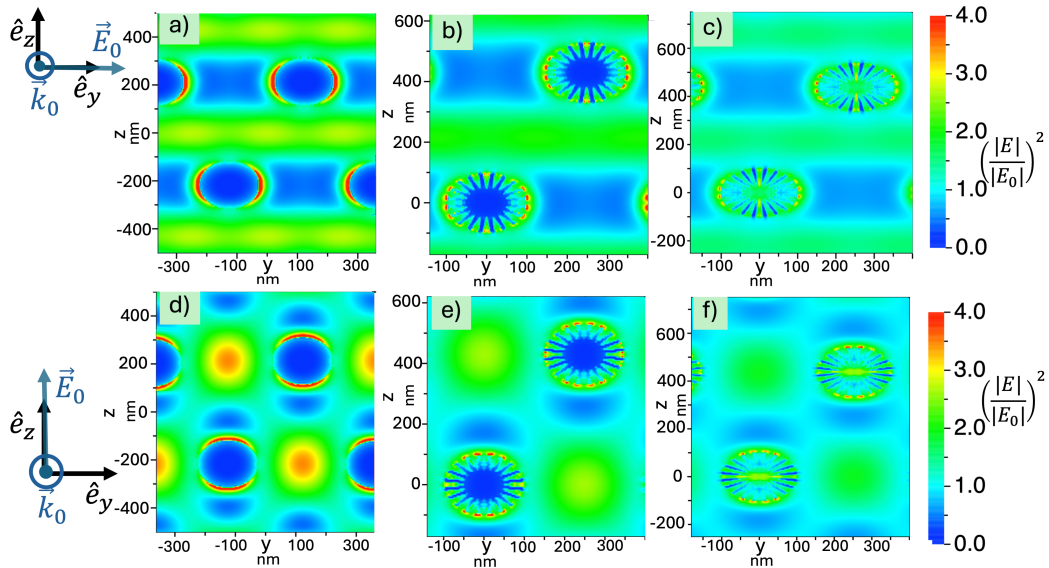


Figura 4.27: Campo cercano del arreglo hexagonal de SPGNs con parámetro de red $D=500$ nm. La radiación incidente es normal al plano de las partículas y las longitudes de onda son de la resonancia encontrada en la eficiencia de absorción para longitudes de onda menores. En las imágenes superiores la radiación tiene polarización lineal horizontal (a lo largo del eje y), en las imágenes inferiores la radiación tiene polarización lineal vertical (a lo largo del eje z). La imagen a) y d) son para SPGNs de $c=0.0$, las partículas sólidas, con $\lambda = 480$ nm, en b) y e) las SPGNs son de $c=0.5$ con $\lambda = 490$ nm, en c) y f) las SPGNs son de $c = 1.0$ con $\lambda = 490$ nm.

observa que el campo en las fronteras de las SPGNs disminuye su valor conforme incrementa la porosidad de las partículas. Esto se debe a que la LSPR de las partículas porosas se encuentra más alejada de la SLR, por lo que a esta longitud de onda (490 nm) las SPGNs

porosas están fuera de resonancia. En contraste, la LSPR del arreglo con partículas sólidas está más cerca de la SLR, por lo que si bien no están en resonancia, están más cerca de estarlo. Por otro lado, observamos que el campo incidente y esparcido por las SPGNs crea un patrón en la red, debido al acoplamiento coherente de la radiación. Este patrón igualmente decrece su magnitud con la porosidad. Esta disminución de la magnitud la atribuimos a que las partículas porosas tienden a esparcir menos la radiación en comparación con la partícula sólida.

Ahora, analicemos el campo con luz polarizada linealmente a lo largo del eje z , Figura 4.27 d), e) y f). De la misma manera que para la polarización ortogonal, la magnitud del campo eléctrico cercano disminuye con el incremento de la porosidad. Se observa además que debido a la disposición de las SPGNs se genera un patrón de mayor intensidad en los espacios entre la SPGN. Este patrón muestra zonas de campo eléctrico intenso en forma casi circular. Esto demuestra el acoplamiento de los campos incidente y esparcido, por lo tanto, no queda duda que a esta longitud de onda ocurre la resonancia de superficie de la red, es decir la SLR.

Para concluir con los resultados vamos a analizar el campo eléctrico del arreglo periódico hexagonal en la LSPR. El campo del arreglo hexagonal de SPGNs con $D = 500$ nm en la LSPR se grafica en la Figura 4.28. La radiación incide normal al plano de la red, en las imágenes superiores la polarización es a lo largo del eje y y en las inferiores del eje z .

En ambas polarizaciones se distingue que el plasmón individual de cada SPGN ha sido excitado. Para la partícula sólida, Figura 4.28 a) y d) se identifica el modo dipolar de plasmón. En cuanto a las partículas con $c = 0.5$, Figura 4.28 b) y e) se observan puntos calientes de mayor intensidad que el caso de partículas sólidas, tanto en la superficie de las SPGNs como algunos en el interior de los poros. Para partículas con $c = 1.0$, Figura 4.28 c) y f), el campo en la superficie es menor que para el caso de $c = 0.5$, pero en el interior (en el hueco) el campo se concentra, generando una zona de campo intenso.

Para cada sistema se observa un patrón de campo entre las partículas, de casi la misma intensidad que en el caso mostrado en la Figura 4.27, sin embargo se ve opacado por el campo generado por el plasmón de las partículas. Esto indica que también a esta longitud de onda existe una interferencia constructiva del campo esparcido y del incidente.

Nótese que a pesar de que la distancia de separación es grande, el campo parece ser más intenso que en los casos con $D = 200$ y 205 nm, ya que las fuerzas restauradoras colectivas de los campos generados por las demás partículas son menores, permitiendo que cada partícula

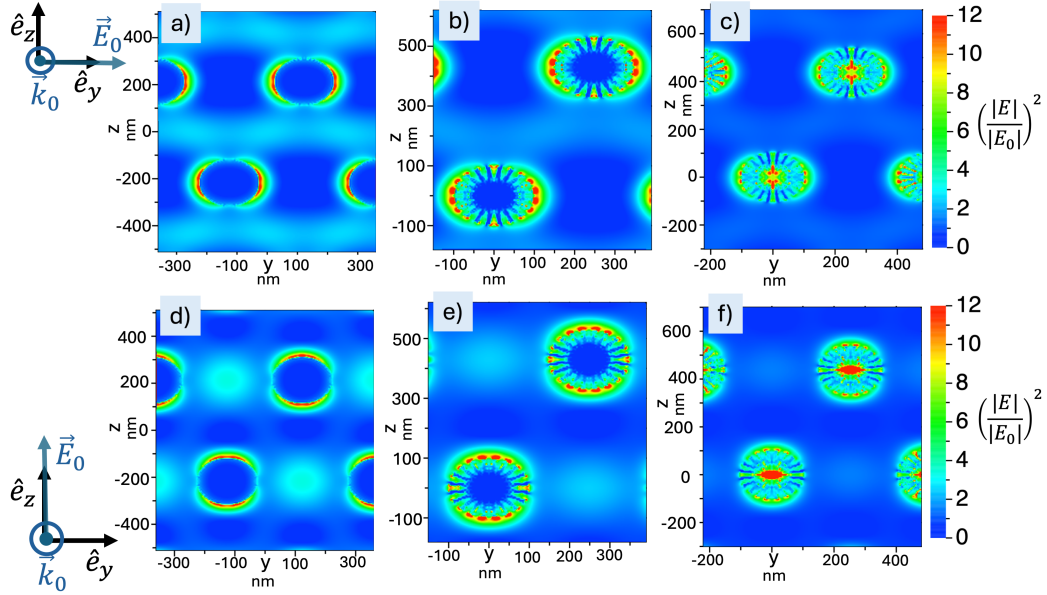


Figura 4.28: Campo del arreglo hexagonal de SPGNs con parámetro de red $D=500$ nm en la longitud de onda de la LSPR. El campo incidente es normal al plano del arreglo de partículas, en las imágenes superiores el campo tiene polarización lineal horizontal, en las imágenes inferiores tiene polarización lineal vertical. En las imágenes a) y d) las partículas tienen $c=0.0$ con longitud de onda $\lambda = 530$ nm, en b) y e) las SPGNs tienen $c = 0.5$ con $\lambda = 560$ nm y en c) y f) las SPGNs son de $c = 1.0$ con $\lambda = 580$ nm.

se comporta casi como si estuviera aislada. Esto podría explicar porque usar este parámetro de red permitió intensificar el efecto SERS en el trabajo de Kong y colaboradores [26].

Capítulo 5

Conclusiones

Se logró modelar una nanopartícula esférica porosa de oro (SPGN) de 100 nm de radio con una distribución uniforme de 102 poros de forma paraboloidal. La porosidad en la SPGN se modificó variando la profundidad de los poros. Se usó la razón entre la profundidad del poro, p y el radio de la SPGN R , $c = p/R$ como medida del cambio. Si $c = 0.0$ la partícula no contiene poros. Cuando $c = 1.0$ los poros tienen la misma profundidad que el radio y por lo tanto se unen en el centro generando un espacio vacío en el interior de la SPGN. La profundidad de los poros se varió tal que $c =$ va de 0 a 1. Nos restringimos al aire y al agua como medios materiales que rodean a la partícula y que ocupan los poros. Se estudio el efecto de estos medios en las eficiencias ópticas de las SPGN. Además, se estudiaron tres tipos de arreglos periódicos bidimensionales con estructura hexagonal. Uno de ellos formado por esferas sólidas, el otro por esferas porosas y núcleo sólido y el otro por esferas porosas y huecas. En los tres tipos de arreglos se estudio el efecto de la distancia de superficie a superficie, D . Asimismo la distancia D entre partículas se modificó de modo que la distancia más larga entre ellas es $D = 500$ nm y la más corta $D = 200$ nm.

Los espectros de absorción, Q_{abs} , y de esparcimiento, Q_{sca} , de una SPGN aislada mostraron un corrimiento hacia el rojo a mayor porosidad. Además, la Q_{abs} muestra un incremento en la intensidad. La Q_{sca} presentó un valor óptimo. Cuando el material de los poros y el medio externo coinciden se encontró que esto ocurre a $c = 0.75$ y para el caso en el que el material de los poros y el medio externo son distintos ocurre a $c = 0.25$. En adición, se observa un desplazamiento hacia el rojo de la LSPR cuando el medio circundante es agua en comparación con el caso en el que el medio es aire. Sumado a esto, introducir agua en lugar de aire dentro de los poros corre hacia el rojo la posición de la LSPR. Mostramos que

el corrimiento de la LSPR sigue un comportamiento cuadrático en función de c .

Determinamos que cuando el contenido de los poros es igual al medio exterior a la partícula, la magnitud de la presión por radiación crece al incrementar la porosidad. Por otro lado, cuando el medio material que ocupa los poros es distinto al del medio exterior, son las SPGN con $c = 0.75$ las que sufren una mayor presión por radiación.

Mostramos que las zonas de campo eléctrico más intensas se ubican en la superficie de las NPs y en el interior de los poros. La cantidad de puntos calientes así como la intensidad de ellos incrementa con la porosidad. Para una SPGN porosa y hueca, existe un confinamiento del campo en el interior del hueco, el cual se debe a que los poros permiten que la radiación penetre en la partícula. También se generan puntas de oro en el interior del hueco, lo que produce puntos calientes de gran intensidad. El campo en el hueco es más intenso cuando el material en el interior de los poros es aire que cuando es agua.

Las eficiencias ópticas de la red periódica hexagonal muestran que para $D = 500$ nm, se permite una resonancia de superficie de la red (SLR) debido al acoplamiento entre la radiación esparcida y la radiación incidente. También se observa una LSPR que atribuimos a un efecto plasmónico individual de las SPGNs debido a la distancia de separación entre ellas. Esta LSPR se corre hacia el rojo respecto a la LSPR de una SPGN individual. Al mismo tiempo, la LSPR se desplaza hacia el rojo y crece en intensidad con la porosidad. Al disminuir D , la eficiencia de absorción decrece en magnitud y la SLR desaparece. En cuanto a la eficiencia de esparcimiento, el espectro tiene un comportamiento complejo debido al esparcimiento de luz de las partículas.

Los espectros de reflexión (R), transmisión (T) y absorción (A) de la red con $D = 500$ nm exhiben que T y A dominan en la mayor parte del espectro. La R tiene un máximo alrededor de los 600 nm que se corre hacia el rojo y disminuye en intensidad con la porosidad. Por otro lado, la T muestra una banda prohibida alrededor de 600 nm que igualmente se corre hacia el rojo pero es de mayor magnitud para partículas más porosas. En lo que se refiere a la A, se diferencian tres máximos, el primero lo asociamos a un modo cuadrupolar de plasmón, el segundo a la LSR y el tercero lo asociamos con la LSPR. Para los arreglos compactos, la R crece monótonamente con la longitud de onda, la T es prácticamente cero en todo el espectro de longitudes de onda estudiado y la A domina en longitudes de onda donde los efectos interbanda son relevantes.

Finalmente, el campo eléctrico de la red mostró que para los arreglos compactos hay acoplamiento entre los campos de las SPGNs, generando varias zonas de puntos calientes.

El campo se ve mejorado cuando $D = 205$ nm respecto a la red con $D = 200$ nm. El arreglo con $D = 500$ nm, mostró un patrón del campo eléctrico en la red para la longitud de onda de la LSR, el cual es más intenso con partículas sólidas debido a que éstas esparcen más la luz que las porosas. Debido a la distancia de separación, en la LSPR se observa que se excita el modo de plasmón individual de las partículas aisladas.

En conjunto, los resultados obtenidos cumplen con los objetivos de la investigación, pues permiten comprender de manera clara y sistemática como la porosidad, el medio y la interacción entre partículas modifican las respuestas ópticas individuales y colectivas de las SPGNs.

Como posibles extensiones a este trabajo proponemos

- Usar un modelo de función dieléctrica que incluya los efectos de confinamiento de tamaño debido a la porosidad.
- Reproducir los cálculos de eficiencias ópticas, además de reflexión, transmisión y absorción, considerando poros de forma esférica, cuello de botella o irregulares. Además de incluir una distribución no uniforme de éstos.
- Extender la investigación a otro tipo de redes como la cuadrada o rectangular.

Apéndice A

Ordenes de difracción permitidos

Con base en el artículo de Draine para targets periódicos [31], se sabe que para un blanco periódico en dos dimensiones se tiene

$$\left(\vec{k}_s - \vec{k}_0\right) \cdot \vec{L}_u = 2\pi M, \quad M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (\text{A.1})$$

$$\left(\vec{k}_s - \vec{k}_0\right) \cdot \vec{L}_v = 2\pi N, \quad N = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (\text{A.2})$$

Para el caso específico de DDSCAT los vectores de la red son $\vec{L}_u = L_y \hat{e}_y$ y $\vec{L}_v = L_z \hat{e}_z$ además que $\vec{k}_0 = k_0 \hat{e}_x$.

Por otro lado, los vectores de la red reciproca son

$$\vec{u} = \frac{2\pi \hat{e}_x \times \vec{L}_v}{\hat{e}_x \cdot (\vec{L}_u \times \vec{L}_v)} = \frac{2\pi L_y \hat{e}_z}{L_y L_z} = \frac{2\pi}{L_z} \hat{e}_z, \quad (\text{A.3})$$

$$\vec{v} = \frac{2\pi \hat{e}_x \times \vec{L}_u}{\hat{e}_x \cdot (\vec{L}_u \times \vec{L}_v)} = \frac{-2\pi L_z \hat{e}_y}{L_y L_z} = -\frac{2\pi}{L_y} \hat{e}_y. \quad (\text{A.4})$$

Entonces la red reciproca es una red rectangular. El vector de onda transversal a la superficie es

$$\vec{k}_{s\perp} \equiv \vec{k}_{0\perp} + M\vec{u} + N\vec{v}. \quad (\text{A.5})$$

Y por conservacion de la energía se requiere que

$$\vec{k}_{sx}^2 = k_0^2 - |\vec{k}_{0\perp} + M\vec{u} + N\vec{v}|^2 > 0. \quad (\text{A.6})$$

Incidenca normal:

Es muy claro, por no decir obvio, que cuando la incidencia es normal y el esparcimiento es en el forward las únicos ordenes de difracción permitidos son los $(0, 0)$, esto además implica que $\vec{k}_\perp = 0$ y $\vec{k}_{s\perp} = 0$ y por lo tanto $k_{sx} = \pm k_0$.

Existe también la posibilidad de que la dispersión sea en una dirección diferente a la forward, en ese caso, considerando la dirección de propagación de la onda

$$k_{sy}L_y = 2\pi M, \quad k_{sz}L_z = 2\pi N,$$

Usando coordenadas esféricas, véase la figura A.1

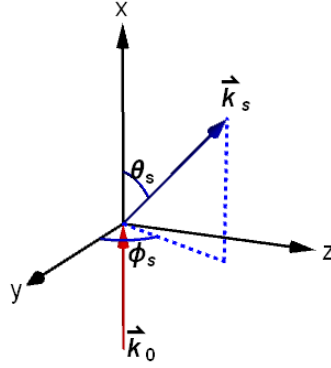


Figura A.1: Diagrama del esparcimiento de la radiación. El campo incidente tiene dirección \hat{e}_x (en color rojo). El campo esparcido toma una dirección distinta a la radiación incidente (en color azul).

$$\begin{aligned} k_{sx} &= \cos \theta_s, \\ k_{sy} &= k_s \sin \theta_s \cos \phi_s, \\ k_{sz} &= k_s \sin \theta_s \sin \phi_s. \end{aligned}$$

nótese que si $\theta = \pi/2$ no se cumple la conservación de la energía. Por otro lado, $k_s = k_0 = 2\pi m/\lambda$ con m el índice de refracción del medio y λ la longitud de onda en el vacío, entonces

$$\begin{aligned} 2\pi m \sin \theta_s \cos \phi_s \frac{L_y}{\lambda} &= 2\pi M, \\ 2\pi m \sin \theta_s \sin \phi_s \frac{L_z}{\lambda} &= 2\pi N, \end{aligned}$$

por lo tanto, la condición para tener un orden de difracción diferente al $(0, 0)$ es que

$$\sin \theta_s \cos \phi_s \frac{mL_y}{\lambda}, \quad \sin \theta_s \sin \phi_s \frac{mL_z}{\lambda} \in \mathbb{Z}. \quad (\text{A.7})$$

Es fácil observar que cuando $0 < mL_j/\lambda \leq 1$ es imposible tener un orden de difracción distinto a (0,0). Suponiendo que el índice de refracción del medio es $m = 1$, y para algunos casos especiales de ϕ se tiene

- $\phi_s = 0$: En este caso

$$\begin{aligned}\sin \theta_s \frac{L_y}{\lambda} &= M \\ N &= 0\end{aligned}$$

- $\phi_s = \frac{\pi}{2}$

$$\begin{aligned}M &= 0 \\ \sin \theta_s \frac{L_z}{\lambda} &= N\end{aligned}$$

- $\phi_s = \pi$

$$\begin{aligned}-\sin \theta_s \frac{L_y}{\lambda} &= M \\ N &= 0\end{aligned}$$

- $\phi_s = \frac{3\pi}{2}$

$$\begin{aligned}M &= 0 \\ -\sin \theta_s \frac{L_z}{\lambda} &= N\end{aligned}$$

- $\phi_s = \frac{\pi}{4}$

$$\begin{aligned}\frac{\sqrt{2}}{2} \sin \theta_s \frac{L_y}{\lambda} &= M, \\ \frac{\sqrt{2}}{2} \sin \theta_s \frac{L_z}{\lambda} &= N,\end{aligned}$$

Para los primeros dos casos los ordenes de difracción son positivos, y los siguientes dos son negativos. Queda entonces claro que los ordenes de difracción depende de la relación entre la magnitud de los vectores de la red y de los ángulos azimutal y polar.

Incidencia oblicua:

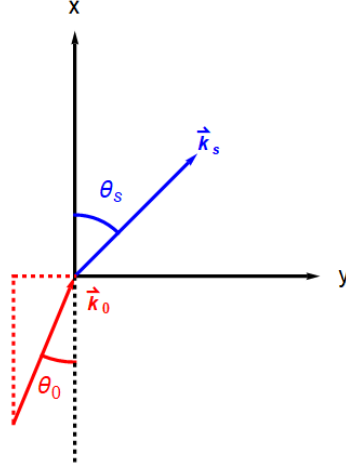


Figura A.2: Diagrama de radiación incidiendo sobre un objetivo con incidencia oblicua. Se considera que $\phi_i = 0$, por lo tanto el fenómeno de esparcimiento se lleva a cabo en el plano xy . La radiación incide con un ángulo $\theta_0 \neq 0$, y la radiación esparcida sale a un ángulo θ_s

A incidencia oblicua tenemos distintos casos, sin embargo el más fácil de tratar y que además son los cálculos que hemos realizado es que $\vec{k}_0 = k_0(\cos \theta, \sin \theta, 0)$, véase la Figura A.2 por lo que

$$(k_{sy} - k_0 \sin \theta_0) L_y = 2\pi M$$

$$(k_{sz}) L_z = 2\pi N,$$

donde por supuesto las componentes del vector de onda de esparcimiento están dadas en coordenadas esféricas como se vió anteriormente, usaré primas para para los ángulos de esparcimiento. Regresando al caso más simple donde $m = 1$ entonces

$$(\sin \theta_s \cos \phi_s - \sin \theta_0) \frac{L_y}{\lambda} = M,$$

$$\sin \theta_s \sin \phi_s \frac{L_z}{\lambda} = N.$$

Para entender a que ángulos de incidencia tenemos permitidos distintos ordenes de difracción, debemos observar que, en el caso de N , la condición sigue siendo igual que a incidencia normal. Para M necesitamos hacer un análisis un poco más extenso.

Primero $M \in \mathbb{Z}$, y dado que el seno y coseno van de -1 a 1, entonces $L_y/\lambda > 1$. Ahora, como el seno del ángulo de incidencia se está restando, hay valores de incidencia para los cuales no está permitido tener más ordenes de difracción, para ilustrar este punto voy a puntualizar en un caso y después intentaré generalizarlo.

Para nuestro arreglo periódico se ha escogido que $L_y = D$ donde D es la distancia de separación de centro a centro entre las SPGN. Se ha usado $D = 500nm$, ahora supongamos que tenemos un ángulo de incidencia de $\theta_0 = 15^\circ$, entonces

$$f = \sin \theta_s \cos \phi_s = M \frac{\lambda}{D} + \sin \theta_0, \quad (\text{A.8})$$

y se pide que $-1 < \sin \theta_s \cos \phi_s < 1$, entonces suponiendo que $\phi_s = 0$ y el caso donde $M = 1$, si se gráfica en función de la longitud de onda se puede observar que, véase la figura A.3, que la longitud de onda máxima a la cual tendríamos ordenes de difracción distintos al (0,0) es en $\lambda = 370nm$.

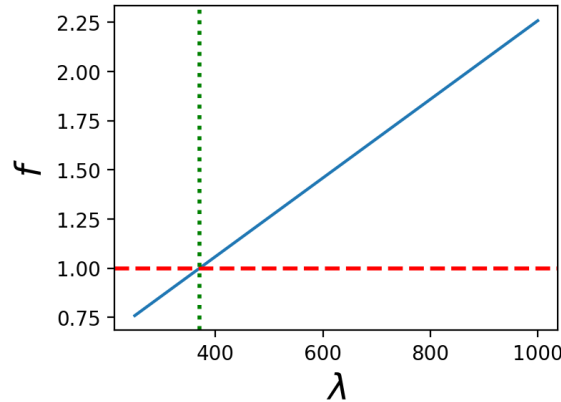


Figura A.3: Función f , respecto a la longitud de onda de la radiación incidente. Se considera que el ángulo de incidencia es $\theta_0 = 10^\circ$. Se muestra con una línea vertical punteada verde la longitud de onda (370 nm) a la cual se alcanza a tener un orden de difracción (1,0).

En la figura A.4 se ha colocado un mapa de colores que muestra el valor de f en función de θ_0 y λ , se puede observar que al parámetro elegido $D = 500nm$ el rango de longitudes de onda y de ángulos de incidencia para los cuales se obtiene $M = 1$ es muy limitado. El ángulo de incidencia $\theta_0 = 0$ ya no permite para ninguna longitud de onda un orden diferente al (0,0).

Finalmente se ha graficado en un mapa de colores tridimensional la función f como función del ángulo, de la longitud de onda y del parámetro de red, Figura A.5. Es claro que al incrementar el parámetro de red tenemos un mayor rango de longitudes de onda y ángulos para los cuales podemos conseguir $M = 1$, sin embargo esto demanda un poder computacional a

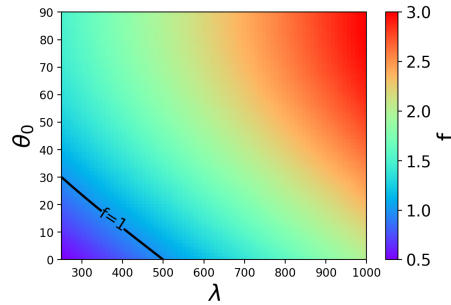


Figura A.4: Mapa de colores del valor de la función f en función del ángulo de incidencia y la longitud de onda de la radiación incidente. Se dibuja una línea en color negro con $f = 1$. Esta línea indica las longitudes de onda y los ángulos de incidencia límites en el que se obtiene un orden de difracción (1,0).

un mayor que el que tenemos en disposición.

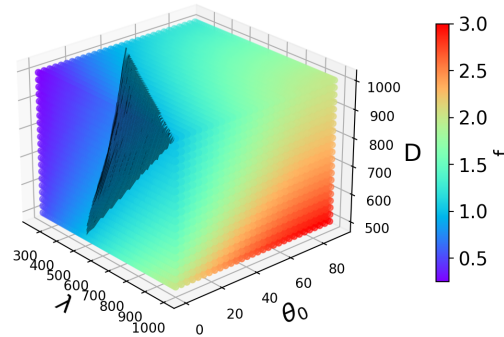


Figura A.5: Mapa de colores en tres dimensiones de la función f . Se graficó en función de la longitud de onda incidente, el ángulo de incidencia y el parámetro de red D . Se muestra en color negro un plano, en el que $f = 1$. Este define las combinaciones posibles para obtener ordenes de difracción (1,0). Del lado izquierdo del plano, esas combinaciones permiten ordenes de difracción distintos al (0,0). Del lado derecho, solo admiten ordenes (0,0).

Apéndice B

Teoría de Mie

En el presente apéndice, se resumen los resultados matemáticos de la teoría de Mie.

Se resuelve la función de onda en coordenadas esféricas, llegando a los conocidos vectores armónicos esféricos, los cuales se usan para expandir los campos incidente, en el interior de la partícula y el esparcido. La expansión del campo incidente es

$$\vec{E}_i = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(\vec{M}_{o1n}^{(1)} - i\vec{N}_{e1n} \right), \quad (\text{B.1})$$

$$\vec{H}_i = \frac{-k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(\vec{M}_{e1n}^{(1)} + i\vec{N}_{o1n} \right). \quad (\text{B.2})$$

La expansión del campo en el interior de la partícula es

$$\begin{aligned} \vec{E}_1 &= \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(c_n \vec{M}_{o1n}^{(1)} - i d_n \vec{N}_{e1n}^{(1)} \right), \\ \vec{H}_1 &= \frac{-k_1}{\omega\mu_1} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(d_n \vec{M}_{e1n}^{(1)} + i c_n \vec{N}_{o1n} \right). \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

La expansión del campo esparcido

$$\begin{aligned} \vec{E}_1 &= \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(i a_n \vec{N}_{e1n}^{(1)} - b_n \vec{M}_{o1n}^{(1)} \right), \\ \vec{H}_1 &= \frac{-k_1}{\omega\mu_1} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(i b_n \vec{N}_{o1n}^{(1)} + a_n \vec{M}_{e1n} \right), \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

donde $E_n = i^n E_0(2n+1)/n(n+1)$, μ_1 es la permeabilidad de la esfera, y los vectores \vec{M}_s y \vec{N}_s son los vectores armónicos esféricos dados por

$$\begin{aligned}
\vec{M}_{o1n} &= \cos \phi \pi_n(\cos \theta) z_n(\rho) \hat{e}_\theta - \sin \phi \tau_n(\cos \theta) z_n(\rho) \hat{e}_\phi, \\
\vec{M}_{e1n} &= -\sin \phi \pi_n(\cos \theta) z_n(\rho) \hat{e}_\theta - \cos \phi \tau_n(\cos \theta) z_n(\rho) \hat{e}_\phi, \\
\vec{N}_{o1n} &= \sin \phi n(n+1) \sin \theta \pi_n(\cos \theta) \frac{z_n(\rho)}{\rho} \hat{e}_r + \sin \phi \tau_n(\cos \theta) \frac{[\rho z_n(\rho)]'}{\rho} \hat{e}_\theta, \\
&\quad + \cos \phi \pi_n(\cos \theta) \frac{[\rho z_n(\rho)]'}{\rho} \hat{e}_\phi, \\
\vec{N}_{e1n} &= \cos \phi n(n+1) \sin \theta \pi_n(\cos \theta) \frac{z_n(\rho)}{\rho} \hat{e}_r + \cos \phi \tau_n(\cos \theta) \frac{[\rho z_n(\rho)]'}{\rho} \hat{e}_\theta, \\
&\quad - \sin \phi \pi_n(\cos \theta) \frac{[\rho z_n(\rho)]'}{\rho} \hat{e}_\phi
\end{aligned} \tag{B.5}$$

con $\pi_n = P_n^1/\sin \theta$, $\tau_n = dP_n^1/d\theta$ con P_n^1 el polinomio de Legendre de orden 1, $z_n(\rho)$ las funciones de esféricas de Bessel con $\rho = kr$.

Para obtener los valores de los coeficientes en las ecuaciones de los campos se usan las condiciones a la frontera 2.29. Nos interesa expresar explícitamente los coeficientes para el campo esparcido,

$$\begin{aligned}
a_n &= \frac{m\psi_n(mx)\psi_n'(x) - \psi_n(x)\psi_n'(mx)}{m\psi_n(mx)\xi_n'(x) - \xi(x)\psi_n'(mx)}, \\
b_n &= \frac{\psi_n(mx)\psi_n'(x) - m\psi_n(x)\psi_n'(mx)}{\psi_n(mx)\xi_n'(x) - m\xi(x)\psi_n'(mx)},
\end{aligned} \tag{B.6}$$

donde se introdujeron las funciones de Ricatti Bessel,

$$\psi_n = \rho j_n(\rho), \quad \xi_n(\rho) = \rho h_n^{(1)}(\rho), \tag{B.7}$$

y el parámetro de tamaño x y en índice de refracción relativo m

$$x = ka = \frac{2\pi Na}{\lambda}, \quad m = \frac{k_1}{k} = \frac{N1}{N}. \tag{B.8}$$

La sección transversal de esparcimiento es

$$C_{sca} = \frac{W_s}{I_i} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2). \tag{B.9}$$

La sección transversal de extinción

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_i} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re} \{a_n + b_n\}. \tag{B.10}$$

También se puede determinar la matriz de amplitud de esparcimiento y por tanto la matriz de Mueller del elemento óptico. Las componentes transversales del campo esparcido [1] son

$$\begin{aligned} E_{s\theta} &\sim E_0 \frac{e^{ikr}}{-ikr} \cos \phi S_2(\cos \theta) \\ E_{s\phi} &\sim -E_0 \frac{e^{ikr}}{-ikr} \sin \phi S_1(\cos \theta), \end{aligned} \tag{B.11}$$

donde

$$\begin{aligned} S_1 &= \sum_n \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \pi_n + b_n \tau_n), \\ S_2 &= \sum_n \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \tau_n + b_n \pi_n), \end{aligned} \tag{B.12}$$

y las series se terminan después de n_c términos. La relación entre los campos incidente y esparcido está dado por la ecuación 2.37 con $\mathcal{S}_3 = \mathcal{S}_4 = 0$. Y los elementos de la matriz de Mueller se calculan usando 2.45.

Apéndice C

Maxwell-Garnet

Se empieza con la descripción del campo eléctrico de un dipolo estático, dado por, [17]

$$\vec{E}_d(\vec{r}) = \frac{3\hat{r}(\hat{r} \cdot \vec{d}) - \vec{d}}{r^3} - \frac{4\pi}{3}\delta(\vec{r})\vec{d}, \quad (\text{C.1})$$

donde $\delta(\vec{r})$ es la función delta de Dirac 3-dimensional. La deducción del campo viene desarrollado de una manera muy bonita en el Jackson. Lo importante a resaltar es que, comúnmente el campo no considera la aportación por la delta de Dirac, sin embargo la forma completa que se presenta nos permite ver que cuando se integra el campo eléctrico en una esfera finita, en el centro no es cero, el valor es igual a $-(4\pi/3)\vec{d}$.

Ahora, consideremos un región espacial de volumen V que contiene N pequeñas partículas con polarizabilidad α cada una. El volumen específico por partícula es $v = V/N$. Ahora se coloca un campo eléctrico externo constante sobre este sistema \vec{E}_{ext} . Se considerará también que la interacción electromagnética entre los dipolos es nula, lo que lleva a que cada dipolo "siente" el campo externo y por lo tanto adquiere un momento dipolar $\vec{d} = \alpha\vec{E}_{ext}$. El momento dipolar total del objeto entonces está dada por

$$\vec{d}_{tot} = N\vec{d} = N\alpha\vec{E}_{ext}. \quad (\text{C.2})$$

Por otro lado, si al sistema completo le asignamos una permitividad macroscópica ε y una polarización $\vec{P} = [(\varepsilon - 1)/4\pi]\vec{E}$, entonces el momento dipolar total es

$$\vec{d}_{tot} = V\vec{P} = V\frac{\varepsilon - 1}{4\pi}\vec{E}, \quad (\text{C.3})$$

con el campo eléctrico \vec{E} macroscópico dentro del medio. Para hacer la conexión entre el

campo dentro y el externo recurrimos al principio de superposición, de tal manera que

$$\vec{E} = \vec{E}_{ext} + \left\langle \sum_n \vec{E}_n(\vec{r}) \right\rangle, \quad (\text{C.4})$$

con $\vec{E}_n(\vec{r})$ el campo producción por el n-esimo dipolo y $\langle \dots \rangle$ denota el promedio espacial sobre el volumen. Se procede a calcular los promedios

$$\langle \vec{E}_n(\vec{r}) \rangle = \frac{1}{V} \int_V \vec{E}_d(\vec{r} - \vec{r}_n) d^3r \approx -\frac{4\pi}{3} \frac{\vec{d}}{V}, \quad (\text{C.5})$$

donde \vec{r}_n es la posición del n-esimo dipolo y $\vec{E}_d(\vec{r})$ está dado por la ecuación C.1. Sustituyendo el promedio en la ecuación para el campo se obtiene

$$\vec{E} = \vec{E}_{ext} + \sum_n \langle \vec{E}_n \rangle = \vec{E}_{ext} - N \frac{4\pi}{3} \frac{\vec{d}}{V}, \quad (\text{C.6})$$

usando la ecuación C.2 y que $v = V/N$ entonces

$$\vec{E} = \left(1 - \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha}{v} \right) \vec{E}_{ext}. \quad (\text{C.7})$$

Entonces ya podemos sustituir el campo en la ecuación C.3 que además tiene que ser igual a C.2, por lo tanto

$$\frac{\alpha}{v} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \left(1 - \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha}{v} \right),$$

resolviendo para ε

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi(\alpha/v)}{1 - (4\pi/3)(\alpha/v)} = \frac{1 + (8\pi/3)(\alpha/v)}{1 - (4\pi/3)(\alpha/v)}. \quad (\text{C.8})$$

Esta es la formula de Lorentz para la permitividad de un gas molecular no polar. En el denominador se encuentra la corrección de campo local.

Ahora si en vez de resolver la ecuación para ε lo hacemos par α/v entonces, asumiendo que conocemos ε para algún medio, entonces

$$\frac{\alpha}{v} = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}. \quad (\text{C.9})$$

Esta ecuación es la llamada relación de Clausius-Mossotti y lo que nos dice es cual es la polarizabilidad de un dipolo si se conoce la permitividad del medio.

Ahora, vamos a encontrar la formula de Maxwell-Garnet de medio efectivo. Procederemos de manera similar a lo realizado para encontrar la de Lorentz, pero vamos a considerar partículas esféricas de radio a y permitividad ε que están distribuidas en el vacío, distribuidas de tal manera que son uniformes en promedio. De manera similar el volumen específico de por partícula es v y la fracción de volumen de las inclusiones es $f = (4\pi/3)(a^3/v)$.

La permitividad efectiva de tal medio puede calcularse directamente de la ecuación C.8 y la apropiada polarizabilidad. Ya hemos deducido una polarizabilidad dada por la ecuación, pero la que aquí se usa es la deducida en prácticamente todos los libros de electrodinámica, $\alpha = a^3(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)$, entonces la permitividad efectiva es

$$\varepsilon_{MG} = \frac{1 + 2f \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}}{1 - f \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}} = \frac{1 + \frac{1+2f}{3}(\varepsilon - 1)}{1 + \frac{1-f}{3}(\varepsilon - 1)}. \quad (\text{C.10})$$

Esta es la formula de Maxwell Garnett para pequeñas inclusiones. Hay que recalcar que como tal esta no es la permitividad de un material, sino una permitivdad efectiva de un composito, que lo distingue de la formula de Lorentz. De manera general, para compositos que se encuentran en un medio al que se le llama "host" (anfitrión) con permitividad ε_h y las inclusiones con permitividad ε_i entonces

$$\varepsilon_{MG} = \varepsilon_h \frac{1 + 2f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h}}{1 - f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h}} = \varepsilon_h \frac{\varepsilon_h + \frac{1+2f}{3}(\varepsilon_i - \varepsilon_h)}{\varepsilon_h + \frac{1-f}{3}(\varepsilon_i - \varepsilon_h)}. \quad (\text{C.11})$$

Apéndice D

Elemento M_{11} de la matriz de Mueller de una SPGN

En la búsqueda del entendimiento del comportamiento de la luz esparcida por una SPGN, realizamos cálculos del elemento M_{11} de la matriz de esparcimiento (matriz de Mueller). M_{11} relaciona la intensidad de la luz esparcida I_s , y la irradiancia de la luz incidente, I_i , a través de $M_{11} = I_s/I_i$ cuando la radiación no está polarizada.

En la Figura D.1 se muestra el comportamiento del elemento M_{11} en función del ángulo de esparcimiento y de la profundidad de los poros. El parámetro c se ha escogido tal que $c = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75$ y 1.0 . La longitud de onda para la cual se realizó el cálculo es 490 nm, fuera de resonancia. En D.1 a) se muestra M_{11} para aire:aire, en b) aire:agua, en c) agua:aire y en d) agua:agua. Se observa una tendencia general, al aumentar c la curva de M_{11} disminuye en magnitud en prácticamente todas las direcciones. Esto significa que la partícula redirige menos energía en todas las direcciones. Asimismo, el esparcimiento hacia adelante domina para esta longitud de onda. En esta dirección es donde la distinción entre una SPGN y una partícula sólida es evidente. Para ángulos grandes, (esparcimiento hacia atrás) las curvas convergen hacia cero. La razón por la cual las partículas porosas presentan una disminución en el esparcimiento de la luz en todas direcciones comparadas con la partícula sólida se debe a que al introducir un material dieléctrico en los poros se produce una atenuación del comportamiento metálico de la SPGN entonces, el contraste entre la función dieléctrica y la permitividad se reduce con el aumento de la porosidad y por lo tanto a mayor periodicidad menor esparcimiento.

Analicemos el elemento M_{11} al cambiar de medio circundante. En la Figura D.1 a) se

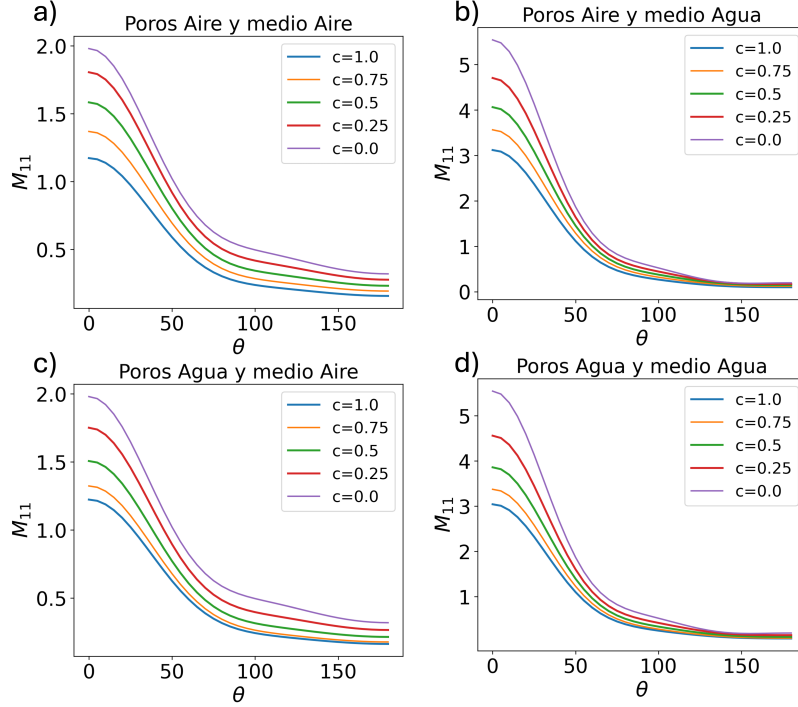


Figura D.1: Elemento M_{11} de la matriz de Mueller para una SPGN en función del ángulo de esparcimiento. La profundidad de los poros se aumenta, el parámetro $c = p/r$ es utilizado para expresar la razón entre la profundidad de los poros y el radio de la partícula. La longitud de onda de la radiación incidente es $\lambda = 490$ nm. En a) se muestra el aire:aire, en b) agua:agua, en c) agua:aire, en d) aire:agua.

muestra el caso aire:aire, donde se observa que para la partícula sólida ($c = 0.0$) la máxima magnitud del elemento es 2 en $\theta = 0$. Por otro lado, para el caso aire:agua, Figura D.1 b), para la partícula sólida M_{11} alcanza un máximo cercano a 6 para $\theta = 0$. Entonces, el cambio del medio circundante, de aire a agua, aumenta la magnitud del esparcimiento hacia adelante. Esto se debe a que hay un mayor contraste entre la función dieléctrica de la SPGN con la permitividad del medio circundante, cuyo resultado es un aumento en el esparcimiento. Esta tendencia se conserva para esferas porosas. Un análisis similar al anterior se realiza en el caso agua:aire, Figura D.1 c), comparado con el caso agua:agua, Figura D.1, el cambio en el medio circundante a un material de mayor permitividad incrementa el esparcimiento hacia adelante.

Ahora, mantengamos el medio circundante igual y veamos el efecto de cambiar el material

que llena a los poros. En la Figura D.1 a) el medio circundante es aire y el material dentro de los poros es aire, en la Figura D.1 c) el medio circundante también es aire y el material dentro de los poros es agua. Lo que se logra observar, aunque de manera sutil es una disminución del esparcimiento, en todas las direcciones, de las partículas porosas cuando el material en el interior es agua. Como se ha explicado, esto es el resultado de introducir un material dieléctrico de mayor permitividad en la SPGN, lo cual atenúa el comportamiento metálico y como consecuencia reduce el esparcimiento de la radiación. De la misma manera, en el caso en el que el medio circundante es agua y el material dentro de los poros cambia de aire, Figura D.1 b), a agua, Figura D.1 d), se observa una disminución sutil del esparcimiento de las SPGN cuando en el interior de los poros hay agua en comparación a cuando hay aire.

Estos cambios en el esparcimiento de la SPGN cuando el medio en el interior de los poros es tan sutil que podríamos decir que no tienen relevancia. Los cambios más importantes se deben a el cambio en el medio circundante y al cambio en la porosidad de la SPGN.

También realizamos el cálculo de M_{11} para el máximo (máximos) de la eficiencia de extinción ¹. En la Figura D.2 se muestra el comportamiento de M_{11} en las longitudes de onda del máximo de la extinción cuando a) aire:aire y b) agua:aire. Se encuentra un mínimo en el esparcimiento para $\theta = 90^\circ$. Esto muestra al irradiar una SPGN con luz no polarizada ésta muestra un esparcimiento tanto en dirección hacia adelante como dirección hacia atrás. El mínimo indica que la luz se polariza [1]. Sin embargo, este es un comportamiento que no depende de la porosidad. Lo que si depende de la porosidad es la magnitud de M_{11} y por lo tanto la irradiancia de esparcimiento. Como se ha visto antes, la porosidad disminuye la magnitud debido a que se modifica la función dieléctrica de la SPGN al introducir material dieléctrico en una partícula metálica.

Por otro lado, para $c = 1.0$ se observa una mayor disminución de M_{11} . Esto se debe a que es el que tiene mayor porcentaje de porosidad, por lo tanto, la respuesta total de la SPGN es menos metálica. Además, el espacio hueco que se forma en el interior de la SPGN propicia que la radiación se quede confinada en el interior, esto también reduce el esparcimiento.

¹Se uso el máximo de la extinción ya que hay algunas configuraciones donde un máximo del esparcimiento no está bien definido.

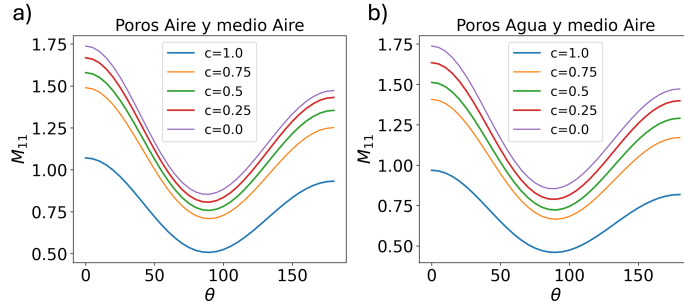


Figura D.2: Elemento M_{11} de la matriz de Mueller en función del ángulo de esparcimiento para una SPGN. Se varía la profundidad de los poros. La longitud de onda incidente corresponde a los máximos de la eficiencia de extinción para cada SPGN. En a) se muestra el elemento con SPGN con aire:aire, en b) la SPGN de agua:aire.

Para los casos en el que el medio circundante es agua con $n_{ext} = 1.33$ se observó que en la extinción y en el esparcimiento hay dos máximos, por lo que calculamos M_{11} en ambos máximos de la extinción. En la Figura D.3 a) y b) se muestra el caso agua:agua, en a) para el máximo 1 y en b) para el máximo 2. En la Figura c) y d) se muestra el caso aire:agua, en c) para el máximo 1 y en d) para el máximo 2.

Primero analicemos las diferencias entre ambos máximos. En la columna izquierda se tiene el máximo a longitudes de onda menores, se puede observar que la dirección de preferencia del esparcimiento es hacia adelante luego, alrededor de 100° hay un hombro de esparcimiento finalmente, en la dirección hacia atrás el esparcimiento es prácticamente cero. En cambio, en el máximo 2 (columna derecha) el esparcimiento es casi simétrico alrededor de 90° , en donde se encuentra el valor mínimo de esparcimiento. Estas diferencias son debidas al tamaño de las partículas en comparación con la longitud de onda de la radiación incidente. Digamos que el casi ideal es del máximo 2, donde hay simetría alrededor del mínimo de esparcimiento, donde luz no polarizada se polariza después de interactuar con la SPGN. Sin embargo, para el máximo 1 el comportamiento es asimétrico y es predominante el esparcimiento hacia adelante.

En cuanto a las diferencias debido a la porosidad se mantienen las tendencias: una disminución en la magnitud de M_{11} cuando aumenta la porosidad. Esto se debe al menor contraste entre el medio circundante y la función dieléctrica de la SPGN por la disminución de su comportamiento metálico. Para ambos máximos se observa el mismo comportamiento.

El cambio en el material de los poros cambia sutilmente la magnitud M_{11} , véase por ejemplo

la Figura D.3 b) y d), que como se ha explicado anteriormente se debe a que una SPGN se vuelve menos metálica conforme aumenta la porosidad y por lo tanto el contraste entre función dieléctrica y permitividad del medio circundante es menor, en consecuencia el espaciamiento es menor.

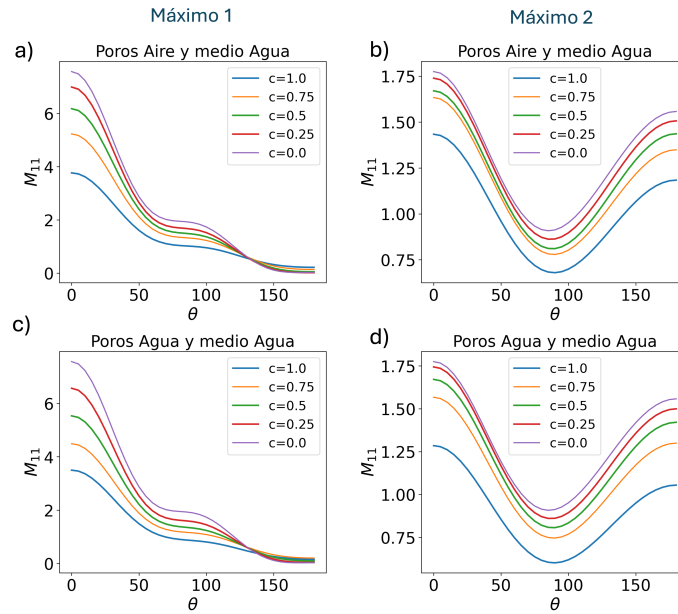


Figura D.3: Elemento M_{11} de la matriz de Mueller en función del ángulo de espaciamiento para una SPGN para la longitud de onda del máximo de la extinción. Se modifica la porosidad de los poros a través del aumento de la profundidad de los poros, el parámetro $c = p/r$ se usa como medida de la porosidad. En a) se muestra el elemento para SPGN con agua:agua para el primer máximo, en b) se presenta el elemento para el caso agua:agua con longitud de onda de la radiación incidente del segundo máximo. En c) se muestra el elemento para una SPGN con aire:agua, la longitud de onda de la radiación incidente corresponde al primer máximo, en d) se presenta el elemento para una SPGN de aire:agua en la longitud de onda es el del segundo máximo.

Bibliografía

- [1] Bohren, C. F., & Huffman, D. R. (1998). Absorption and scattering of light by small particles. Wiley-VCH.
- [2] Mustafa, D. E., Yang, T., Xuan, Z., Chen, S., Tu, H., & Zhang, A. (2010). Surface plasmon coupling effect of gold nanoparticles with different shape and size on conventional surface plasmon resonance signal. *Plasmonics*, 5, 221-231.
- [3] Noguez, C. (2007). Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(10), 3806-3819.
- [4] Pedireddy, S., Lee, H. K., Tjiu, W. W., Phang, I. Y., Tan, H. R., Chua, S. Q., Troadec, C., & Ling, X. Y. (2014). One-step synthesis of zero-dimensional hollow nanoporous gold nanoparticles with enhanced methanol electrooxidation performance. *Nature Communications*, 5(1), 4947. <https://doi.org/10.1038/ncomms5947>
- [5] Ihsan, A., Katsiev, H., Alyami, N., Anjum, D. H., Khan, W. S., & Hussain, I. (2015). From porous gold nanocups to porous nanospheres and solid particles—a new synthetic approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, 446, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.01.017>
- [6] Hu, J., Jiang, R., Zhang, H., Guo, Y., Wang, J., & Wang, J. (2018). Colloidal porous gold nanoparticles. *Nanoscale*, 10(39), 18473-18481.
- [7] Kosinova, A., Wang, D., Baradács, E., Parditka, B., Kups, T., Klinger, L., ... & Rabkin, E. (2017). Tuning the nanoscale morphology and optical properties of porous gold nanoparticles by surface passivation and annealing. *Acta Materialia*, 127, 108-116.

- [8] Kosinova, A., Wang, D., Schaaf, P., Kovalenko, O., Klinger, L., & Rabkin, E. (2016). Fabrication of hollow gold nanoparticles by dewetting, dealloying and coarsening. *Acta Materialia*, 102, 108-115.
- [9] Juhász, L., Moldován, K., Herman, P., Erdélyi, Z., Fábrián, I., Kalmár, J., & Cserháti, C. (2020). *Synthesis and stabilization of support-free mesoporous gold nanoparticles. Nanomaterials* 10 (6): 1107.
- [10] Hornyak, G. L., Patrissi, C. J., & Martin, C. R. (1997). Fabrication, characterization, and optical properties of gold nanoparticle porous alumina composites: The nonscattering maxwell-garnett limit. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(9), 1548-1555.
- [11] Arnob, M. M. P., Zhao, F., & Shih, W. C. (2015, July). Modeling nanoporous gold plasmonic nanoparticles: Calculation of optical properties. In *2015 IEEE 15th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO)* (pp. 29-32). IEEE.
- [12] Rao, W., Wang, D., Kups, T., Baradács, E., Parditka, B., Erdélyi, Z., & Schaaf, P. (2017). Nanoporous gold nanoparticles and Au/Al₂O₃ hybrid nanoparticles with large tunability of plasmonic properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(7), 6273-6281.
- [13] Lumme, K., & Rahola, J. (1994). Light scattering by porous dust particles in the discrete-dipole approximation. *Astrophysical Journal*, 425(2), 653-667.
- [14] Mukai, T., Ishimoto, H., Kozasa, T., Blum, J., & Greenberg, J. M. (1992). Radiation pressure forces of fluffy porous grains. *Astronomy and Astrophysics (ISSN 0004-6361)*, vol. 262, no. 1, p. 315-320., 262, 315-320.
- [15] Zubko, E., Shkuratov, Y., Kiselev, N. N., & Videen, G. (2006). DDA simulations of light scattering by small irregular particles with various structure. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 101(3), 416-434.
- [16] Yao, S., Zhang, H., Zeng, N., Ma, H., He, H., & Jiang, Y. (2024). Polarization Characterization of Porous Particles Based on DDA Simulation and Multi-Angle Polarization Measurements. *Materials*, 17(8), 1718.
- [17] Jackson, J. D. (1998). *Classical electrodynamics*. John Wiley & Sons.

- [18] Maier, S. A. (2007). *Plasmonics: fundamentals and applications* (Vol. 1, p. 245). New York: springer.
- [19] Chu, Y., Schonbrun, E., Yang, T., & Crozier, K. B. (2008). Experimental observation of narrow surface plasmon resonances in gold nanoparticle arrays. *Applied Physics Letters*, *93*(18).
- [20] Félidj, N., Laurent, G., Aubard, J., Lévi, G., Hohenau, A., Krenn, J. R., & Aussenegg, F. R. (2005). Grating-induced plasmon mode in gold nanoparticle arrays. *The Journal of chemical physics*, *123*(22).
- [21] Dey, D., & Schatz, G. C. (2024). Plasmonic surface lattice resonances in nanoparticle arrays. *MRS Bulletin*, *49*(5), 421-430.
- [22] Song, C., Wei, Y., Da, B., Zhang, H., Cong, X., Yang, B., ... & Wang, L. (2016). In situ growth of monolayer porous gold nanoparticles film as high-performance SERS substrates. *Materials Research Express*, *3*(7), 075013.
- [23] Guo, M., He, J., Li, Y., Ma, S., & Sun, X. (2016). One-step synthesis of hollow porous gold nanoparticles with tunable particle size for the reduction of 4-nitrophenol. *Journal of hazardous materials*, *310*, 89-97.
- [24] Wan, L., Qin, Y., & Xiang, J. (2017). Rapid electrochemical fabrication of porous gold nanoparticles for high-performance electrocatalysis towards oxygen reduction. *Electrochimica Acta*, *238*, 220-226.
- [25] Kim, J., Yeom, M., Lee, T., Kim, H. O., Na, W., Kang, A., ... & Haam, S. (2020). Porous gold nanoparticles for attenuating infectivity of influenza A virus. *Journal of nanobiotechnology*, *18*, 1-11.
- [26] Kong, M., Wu, Y., Men, D., Ding, Q., & Zhang, H. (2023). Preparation of hydrophobic porous Au–Ag alloy nanoparticle arrays and their SERS properties. *RSC advances*, *13*(51), 36181-36187.
- [27] Purcell, E. M., & Pennypacker, C. R. (1973). Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains. *Astrophysical Journal*, *Vol. 186*, pp. 705-714 (1973), *186*, 705-714.

- [28] Draine, B. T. (1988). The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains. *Astrophysical Journal, Part 1 (ISSN 0004-637X)*, vol. 333, Oct. 15, 1988, p. 848-872., 333, 848-872.
- [29] Gonzalez, A. L., Noguez, C., Ortiz, G. P., & Rodriguez-Gattorno, G. (2005). Optical absorbance of colloidal suspensions of silver polyhedral nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(37), 17512-17517.
- [30] Gonzalez, A. L., Noguez, C., & Barnard, A. S. (2012). Map of the structural and optical properties of gold nanoparticles at thermal equilibrium. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(26), 14170-14175.
- [31] Draine, B. T., & Flatau, P. J. (2008). Discrete-dipole approximation for periodic targets: theory and tests. *Journal of the Optical Society of America A*, 25(11), 2693-2703.
- [32] Collett, E. (1992). Polarized light. Fundamentals and applications. Optical Engineering.
- [33] Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., & Schatz, G. C. (2003). The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(3), 668-677.
- [34] Loke, V. L., Huda, G. M., Donev, E. U., Schmidt, V., Hastings, J. T., Mengüç, M. P., & Wriedt, T. (2014). Comparison between discrete dipole approximation and other modelling methods for the plasmonic response of gold nanospheres. *Applied Physics B*, 115, 237-246.
- [35] Draine, B. T., & Goodman, J. (1993). Beyond Clausius-Mossotti-Wave propagation on a polarizable point lattice and the discrete dipole approximation. *Astrophysical Journal, Part 1 (ISSN 0004-637X)*, vol. 405, no. 2, p. 685-697., 405, 685-697.
- [36] Gutkiewicz-Krusin, D., & Draine, B. T. (2004). Propagation of electromagnetic waves on a rectangular lattice of polarizable points. *arXiv preprint astro-ph/0403082*.
- [37] Draine, B. T., & Flatau, P. J. (1994). Discrete-dipole approximation for scattering calculations. *Journal of the Optical Society of America A*, 11(4), 1491-1499.

- [38] Draine, B. T., & Weingartner, J. C. (1996). Radiative torques on interstellar grains: I. Superthermal spinup. *arXiv preprint astro-ph/9605046*.
- [39] Hergert, W., & Wriedt, T. (Eds.). (2012). *The Mie theory: basics and applications* (Vol. 169). Springer.
- [40] Nadjari, H., & Movahedinejad, H. (2024). Spectrum reconstruction of experimentally produced nano-colloids using Mie theory. *Exploration of BioMat-X*, 1(5), 289-299.
- [41] Alebrahim, M. A., Ahmad, A. A., Migdadi, A. B., & Al-Bataineh, Q. M. (2024). Localize surface plasmon resonance of gold nanoparticles and their effect on the polyethylene oxide nanocomposite films. *Physica B: Condensed Matter*, 679, 415805.
- [42] Alluhaybi, H. A., Ghoshal, S. K., & Alsobhi, B. O. (2024). An overview of the unique absorption and scattering characteristics of gold nanoparticles: experimental and theoretical study. *Journal of Taibah University for Science*, 18(1). <https://doi.org/10.1080/16583655.2024.2309702>
- [43] Markel, V. A. (2016). Introduction to the Maxwell Garnett approximation: tutorial. *Journal of the Optical Society of America A*, 33(7), 1244-1256.
- [44] Niklasson, G. A., Granqvist, C. G., & Hunderi, O. (1981). Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials. *Applied Optics*, 20(1), 26-30.
- [45] Kfoury, P., Battie, Y., Chaoui, N., & Naciri, A. E. (2024). Orientation and shape distributions effective medium theory (OSDEMT): Applications in plasmonic nanocomposites. *Optik*, 312, 171972.
- [46] Battie, Y., En Naciri, A., Chamorro, W., & Horwat, D. (2014). Generalized effective medium theory to extract the optical properties of two-dimensional nonspherical metallic nanoparticle layers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(9), 4899-4905.
- [47] Aspnes, D. E. (2011). Plasmonics and effective-medium theories. *Thin Solid Films*, 519(9), 2571-2574.
- [48] Johnson, P. B., & Christy, R. W. (1972). Optical constants of the noble metals. *Physical review B*, 6(12), 4370.

- [49] Draine, B. T., & Flatau, P. J. (2013). User guide for the discrete dipole approximation code DDSCAT 7.3. *arXiv preprint arXiv:1305.6497*.
- [50] Jain, P. K., Lee, K. S., El-Sayed, I. H., & El-Sayed, M. A. (2006). Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine. *The journal of physical chemistry B*, *110*(14), 7238-7248.
- [51] Sun, Y., & Xia, Y. (2002). Increased sensitivity of surface plasmon resonance of gold nanoshells compared to that of gold solid colloids in response to environmental changes. *Analytical chemistry*, *74*(20), 5297-5305.
- [52] Wan, D., Chen, H. L., Lin, Y. S., Chuang, S. Y., Shieh, J., & Chen, S. H. (2009). Using spectroscopic ellipsometry to characterize and apply the optical constants of hollow gold nanoparticles. *ACS nano*, *3*(4), 960-970.
- [53] Hall, R. N. (1949). The Application of Non-Integral Legendre Functions to Potential Problems. *Journal of Applied Physics*, *20*(10), 925-931.
- [54] Angulo, A. M., Noguez, C., & Schatz, G. C. (2011). Electromagnetic field enhancement for wedge-shaped metal nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *2*(16), 1978-1983.
- [55] Ponomareva, E., Volk, K., Mulvaney, P., & Karg, M. (2020). Surface lattice resonances in self-assembled gold nanoparticle arrays: Impact of lattice period, structural disorder, and refractive index on resonance quality. *Langmuir*, *36*(45), 13601-13612.
- [56] Romero, I., Aizpurua, J., Bryant, G. W., & Abajo, F. J. G. D. (2006). Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles: singular response in the limit of touching dimers. *Optics express*, *14*(21), 9988-9999.
- [57] Mana, M. M., Dana, B. D., Koya, A. N., Ji, B., & Lin, J. (2025). Tunable plasmonic properties of spatially overlapping asymmetric nanoparticle dimers. *Plasmonics*, *20*(2), 615-625.
- [58] Alsawafta, M. (2025). Optical properties of non-aligned metallic heterogeneous dimer systems. *Plasmonics*, 1-12.