



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Estudio de la sensibilidad de un sensor SPR mediante el uso
de super-nanoestructuras de oro

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA

por

Angel Ricardo Sánchez Zeferino

Asesorado por

Dr. Víctor M. Altuzar Aguilar

Dr. Severino Muñoz Aguirre

Puebla Pue. a 28 de Julio de 2020



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Estudio de la sensibilidad de un sensor SPR mediante el uso
de super-nanoestructuras de oro

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA

por

Angel Ricardo Sánchez Zeferino

Asesorado por

Dr. Víctor M. Altuzar Aguilar

Dr. Severino Muñoz Aguirre

Puebla Pue. a 28 de Julio de 2020

Título: Estudio de la sensibilidad de un sensor SPR mediante el uso de super-nanoestructuras de oro

Estudiante: ANGEL RICARDO SÁNCHEZ ZEFERINO

COMITÉ

Dra. Claudia Oliva Mendoza Barrera
Presidente

Dra. Areli Montes Pérez
Secretario

Dra. Ana Lilia González Ronquillo
Vocal

Dr. Edmundo Reynoso Lara
Suplente

Dr. Víctor M. Altuzar Aguilar
Asesor

Dr. Severino Muñoz Aguirre
Coasesor

Agradecimientos

A la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la Benémerita Universidad Autónoma de Puebla, por la formación brindada.

A mis Padres, por su apoyo incondicional y permanecer siempre a mi lado. A ellos les debo mi carrera.

A mis hermanos, que siempre me han apoyado y alentado a ser mejor.

A mi novia Bianca, por darme el apoyo necesario y regalarme tantos momentos de felicidad.

A mi familia y amigos, que me hacen disfrutar mucho de la vida.

Al Cuerpo Académico de Optoelectrónica y Fotónica de la FCFM-BUAP.

A mi asesor, el Dr. Víctor Manuel Altuzar Aguilar, por brindarme la orientación y ayuda necesaria para la correcta realización de este trabajo.

A los proyectos SEP-Conacyt (Proyecto 1602719, 286652, A1-S-31186) por el apoyo brindado para esta tesis.

A M.C. Josué Froylán Perzábal Domínguez, por su apoyo técnico.

A los laboratorios de Nanobiotecnología y Caracterización de la FCFM-BUAP por las facilidades otorgadas para la realización de esta tesis.

Índice general

Resumen	XIV
Objetivos	XV
Introducción	XVI
Glosario	XIX
1 Teoría Electromagnética	1
1.1 Leyes de Maxwell	1
1.2 Función dieléctrica en metales	4
1.2.1 Modelo de Drude modificado	5
1.2.2 El modelo de Lorentz	7
1.2.3 Modelo analítico	7
1.2.4 Corrección de la función dieléctrica para nanopartículas	8
1.2.5 Descripción cuántica del gas de electrones	9
1.3 Fundamentos de plasmónica	12
1.3.1 Plasmones de volumen	12
1.3.2 Plasmones de superficie en una interfase sólido semi-infinito	14
1.3.3 Plasmones de superficie en un sistema multicapas	18
1.3.4 Plasmones de Superficie Localizados	20
1.3.5 Cálculos computacionales usando la teoría de Mie	22
1.3.6 Aproximación electrostática	24
1.3.7 QSA para partículas esferoidales	26
1.3.8 Aproximación a distancias suficientemente grandes	27
1.3.9 Esferoides prolatos	28
1.3.10 Cálculo de absorbancia para esferoides prolatos	28
1.3.11 Esferas y esferoides cubiertos	30
1.4 Teorías del medio efectivo para materiales isotrópicos	31
1.4.1 Teoría dieléctrica heterogénea	32
1.4.2 Efectos retardados	34
1.4.3 Efectos de partículas cercanas	35
1.4.4 Efectos del sustrato e interacción partícula-partícula	35
1.5 Teorías del medio efectivo para materiales anisotrópicos	37
1.5.1 Clasificación de cristales	39
1.5.2 Aproximación de Maxwell Garnett generalizada	39
1.5.3 Respuesta efectiva de incrustaciones elipsoidales dispuestamente ordenadas	40
1.5.4 Breve descripción de la aproximación dipolar discreta	41
1.6 Reflexión y transmisión de materiales isotrópicos	42
1.7 Reflexion y transmisión de una película biaxial	44
1.8 Respuesta efectiva para arreglos 2D de AuNRs	44

2	Fundamentos del sensor SPR	48
2.1	Acoplamiento de la onda evanescente y los plasmones de superficie	48
2.2	Calibración del sensor	52
2.3	Sensor SPR con película biaxial	54
3	Desarrollo experimental	57
3.1	Síntesis y autoensamble de Nanorodillos de oro	57
3.2	Técnicas de caracterización empleadas	61
3.2.1	Espectroscopía UV-Vis	61
3.2.2	Microscopía de fuerza atómica	62
4	Resultados y discusiones	64
4.1	Síntesis de Nanorodillos de oro	64
4.2	Espectroscopía UV-Vis	66
4.3	Microscopía de Fuerza Atómica	68
4.4	Simulación sensor SPR en la configuración Kretschmann-Raether con película de AuNRs	72
	Conclusiones	78
A	Apéndice Desarrollos teóricos	80
A.1	Deducción de relación fundamental de dispersión	80
A.2	Deducción de ecuación de onda en ausencia de estímulo	81
A.3	Índice de refracción complejo y función dieléctrica	82
A.4	Parámetros usados en el modelo analítico	82
A.5	Relación de dispersión de los SPs en una sola interfase	83
A.6	Dipolo eléctrico	85
A.7	Campos generados por un dipolo oscilatorio	87
A.8	Dispersión por una esfera	89
A.9	Coordenadas cilíndricas elípticas	95
A.10	Ecuación de Laplace en coordenadas elípticas	97
B	Apéndice Programas computacionales	99
	Bibliografía	101

Índice de figuras

1	Sensor SPR en la configuración de Kretschmann-Raether, formado por una película metálica (con espesor de algunas decenas de nanómetros) depositada sobre un sustrato de vidrio, que se acopla a un prisma de vidrio, mientras que en la parte superior se encuentra un medio dieléctrico, el cual sera sentido [10].	XVII
1.1.1	Dimensiones características en materiales a) celda unitaria y b) recorrido libre medio de los electrones [34].	3
1.2.1	La función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$, ec.(1.2.14), del gas de electrones libres (DM Au y DM Ag) ajustada a los valores experimentales de Johnson and Christy de los datos dieléctricos para el oro y la plata [37] (puntos huecos y sólidos). a) Parte real y b) parte imaginaria.	6
1.2.2	La función dieléctrica $\varepsilon(\lambda)$ ec. (1.2.26) del gas de electrones (línea continua) ajustada a los valores de la literatura de los datos dieléctricos para el oro en bulto [37] (puntos). a) Parte real y b) parte imaginaria de la función dieléctrica.	8
1.2.3	Función dieléctrica del oro determinada por la corrección del radio de la AuNP [44] vs datos experimentales del oro en bulto (puntos) [37]. a) Parte real y b) parte imaginaria de la función dieléctrica. A medida que se disminuye el radio de la nanopartícula se obtiene una mayor contribución de la componente imaginaria de ε con respecto al material en bulto.	10
1.2.4	Distribución de Fermi para $k_B T \ll \xi_F$ [34].	11
1.3.1	Relación de dispersión para: Ondas transversales propagándose en el gas de electrones (línea continua) y para la luz viajando en el medio dieléctrico de dicha interfase (línea discontinua) [1].	12
1.3.2	Oscilaciones longitudinales de los electrones de conducción de un bloque metálico delgado [1].	13
1.3.3	a) Constantes ópticas y b) reflexión a incidencia normal calculadas para un metal usando el modelo de Drude para electrones no amortiguados, ec. (1.2.7). Se observa que para energías iguales o mayores a la energía de plasma, el metal se vuelve transparente para las ondas EM incidentes, es decir la reflectancia se vuelve casi nula y la velocidad de fase infinita, lo cual significa que los electrones oscilan en fase [36].	13
1.3.4	Propagación de los SPs en una interface metal/dieléctrico [1].	14
1.3.5	Relación de dispersión del gas de electrones en interfase metal y aire con amortiguamiento despreciable. La frecuencia de plasma del metal se tomó como $\omega_p = 5.47$ eV. La línea negra continua, representa la relación de dispersión de un SPs propagándose en dicha interfase, esta línea se divide en tres regiones: de $\omega \rightarrow \omega_p^2/\sqrt{1 + \varepsilon_2}$ (línea gris continua) correspondiente a los <i>modos guiados</i> , $\omega \rightarrow \omega_p^2/\sqrt{1 + \varepsilon_2}$ (línea negra continua) correspondiente a los <i>modos de semi-radiación</i> y $\omega \rightarrow 3\omega_p/2$ (línea negra discontinua) correspondiente a los <i>modos de radiación</i> . La recta (punto-línea), representa la relación de dispersión para la luz viajando en el medio dieléctrico. En una región de ω , la constante de propagación es puramente imaginaria (línea negra discontinua).	15

1.3.6	Relación de dispersión de los SPs (curva continua) en diferentes interfases, junto con la relación de dispersión de la luz en el medio dieléctrico de la interfase (línea discontinua). a) interfase aire/oro (curvas y rectas color negro) y sílice/oro (curvas y rectas color gris) y b) interfase aire/plata (curvas y rectas color negro) y sílice/plata (curvas y rectas color gris). Los datos de la función dieléctrica del oro y plata se tomaron de la literatura [37].	16
1.3.7	Longitud de propagación de un SP viajando en la interfase formada por un dieléctrico ($\eta_d = 1$, $\eta_d = 1.333$) y un metal (Au,Ag) calculado en función de la longitud de onda [37].	17
1.3.8	Longitud de penetración z_i de un SP en el metal y en el dieléctrico como función de la longitud de onda para una interfase oro/dieléctrico ($\eta = 1$, $\eta = 1.333$) tomando los datos experimentales para el oro [37].	17
1.3.9	a) Cargas y campos EM de los SPs propagandose en la interfase metal(plasma)/dieléctrico en la dirección x , los campos EM son del TM tal que el campo \mathbf{H}_y es perpendicular al plano de incidencia (plano xz). b) Dependencia exponencial de E_z en dirección perpendicular a la interfase, se aprecia un decaimiento mayor en el metal debido a los procesos de disipación de energía [3].	18
1.3.10	Sistema de tres capas. I es la región con medio metálico, II y III son las regiones con medios dieléctricos.	18
1.3.11	Plasmones superficiales simétrico (SSP) y antisimétrico (ASP) en una guía de onda dieléctrico/metal/dieléctrico [48].	20
1.3.12	Componente real (a) e imaginario (b) del vector k_x generado en una capa metálica de oro de espesor $2a$ y estructura asimétrica. Las líneas discontinuas representan los valores de k_x asociados a una única interfase formada por oro y el medio dieléctrico de menor índice de refracción (d1) y por oro y el medio dieléctrico de mayor índice de refracción (d2) [50].	20
1.3.13	a) Diagrama de flujo para cálculo de coeficientes a_n, b_n, c_n, d_n y b) diagrama de flujo para cálculo de eficiencias Q_i	23
1.3.14	a) Modelación empleando la teoría de Mie y usando la corrección nanométrica para AuNPs con radio $a = 20$ nm (línea negra continua) y $a = 40$ nm (línea-punto), comparado con el cálculo sin realizar la corrección nanométrica. b) Espectro de absorbancia para una AuNP variando el índice de refracción del medio anfitrión η_d . En ambas gráficas se indica la longitud de onda λ en que cada curva alcanza su valor máximo.	23
1.3.15	Simulación del espectro de absorción obtenido para AuNP esférica de radio a) $a = 20$ nm y b) $a = 40$ nm, con diferentes cantidades de términos empleados para cada coeficiente. En ambos casos la función dieléctrica fue corregida para AuNPs tomando el radio correspondiente.	24
1.3.16	Esquematación de una esfera homogénea e isotrópica dentro de un medio arbitrario en el que existe un campo eléctrico uniforme y constante en el tiempo.	25
1.3.17	Esquema de partícula elipsoidal, el eje mayor del elipsoide se encuentra sobre el eje x [13].	26
1.3.18	Espectro de absorbancia para esferoide con RA =3 (normalizado) en agua, usando la ec. (1.3.82) con la función dieléctrica corregida para AuNPs con radio $a = 10$ nm.	29
1.3.19	Espectro de absorbancia para AuNRs variando a) la función dieléctrica del medio ε_d ($\varepsilon_{Au}(\lambda, a = 20)$ nm y RA = 2.5 fijos) y b) la relación de aspecto, $\varepsilon_{Au}(\lambda, a)$ y $\varepsilon_d = 1.77$ fijos.	29
1.3.20	Magnitud de la polarizabilidad α para una AuNP esférica (línea discontinua) y una AuNP con geometría esferoidal (RA = 1.04) cuando el campo se aplica de forma longitudinal (línea continua) y transversal (línea punteada) usando el planteamiento QSA. El cálculo se realizó tomando en cuenta el mismo volumen para las AuNPs de $V = 4\pi(20 \text{ nm})^3/3$	30

1.4.1	Efecto de pantalla de una esfera metálica en un medio dieléctrico bajo un campo eléctrico \mathbf{E} uniforme aplicado [66].	34
1.4.2	Interacción entre dos NPs irradiadas por un campo externo \mathbf{E} , dentro del modelo QSA. En a) \mathbf{E} es paralelo al eje que las separa y b) \mathbf{E} es perpendicular al eje que las separa [75].	36
1.4.3	Efectos de un sistema sustrato-partícula, cuando se aplica un campo eléctrico a) perpendicular a la superficie del sustrato y b) paralelo a la superficie del sustrato [75].	36
1.4.4	Interacción de un sistema sustrato-partícula-partícula al aplicar el campo eléctrico a) perpendicular \mathbf{E}_\perp y b) paralelo \mathbf{E}_\parallel a la superficie del sustrato.	37
1.6.1	Reflexiones y transmisiones múltiples de un rayo incidente de amplitud unitaria [33].	42
1.7.1	Modelo óptico para una configuración ambiente (isotrópico)/película delgada (biaxial)/sustrato(isotrópico) . Los ejes principales de la película biaxial son paralelos a los ejes coordenados x, y, z . [8].	44
1.8.1	Dirección de propagación del haz incidente, formando un ángulo θ , con respecto a la normal a la superficie (paralela al eje z), el medio gris claro representa la película efectiva biaxial delgada de AuNRs, mientras que el medio gris oscuro representa un medio isotrópico. El plano de incidencia es paralelo al plano xz [75].	47
2.1.1	a) Luz pasando desde un medio denso, con constante dieléctrica ε_1 , con ángulo $\theta < \theta_c$ respecto a la normal del plano que separa a los medios, a un medio poco denso, con constante dieléctrica ε_2 , tal que $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ y b) la luz incidente tiene un ángulo $\theta > \theta_c$ se crea el efecto ATR y la luz no pasa al medio menos denso [23].	49
2.1.2	a) Proyección del vector de onda k de la luz en el eje x dado por $k'_x = (\sqrt{\varepsilon_0}\omega/c)\sin\theta$ [3] y b) relaciones de dispersión para una interfase aire/metal/dieléctrico y prisma/metal/dieléctrico junto con sus relaciones de dispersión de la luz viajando en el dieléctrico respectivamente. Únicamente las constantes de propagación entre las líneas de luz del aire y del prisma son accesibles [1].	49
2.1.3	Curva SPR de reflectancia vs ángulo de una película de oro para 3 fases, formado por prisma /película de oro/aire. La película de oro tiene espesores $d=25, 45$ y 70 nm. La longitud de onda del haz incidente es $\lambda = 633$ nm, láser de HeNe, los valores para la función dieléctrica de la película de oro son $\varepsilon_{Au} = -11.67 + 1.18i$ [37], el aire tiene constante dieléctrica $\varepsilon_d = 1$ y el índice de refracción del prisma es $\eta_p = 1.76$ (BK7). La línea discontinua vertical indica la posición del ángulo crítico θ_c	51
2.2.1	Simulación de la curva SPR de reflectancia vs ángulo para diferentes concentraciones de una solución de etanol en agua dadas en la tabla 2.2.	53
2.2.2	Selección de dos curvas SPR de reflectancia vs ángulo para las soluciones agua y agua +5% etanol de la Fig. 2.2.1 en (a) se muestra la región lineal y en (b) se muestra la curva de diferencia entre las curvas de (a) en una escala expandida	54
2.3.1	Curva SPR de reflectancia vs ángulo para un sistema prisma/película de oro/AuNRs/Agua, variando a) el espesor de la película de oro, d y b) variando el ángulo ϑ , que se encuentra al rotar sobre el eje y los ejes principales de los AuNRs como se muestra en el diagrama.	55
2.3.2	Sensor formado por prisma/película de oro/PEG-Ditiol/agua variando a) RA de los AuNRs, con fracción de llenado $f = 0.3$, manteniendo fijo el espesor de la capa de PEG-Ditiol, y el espesor de la película de oro en 20 nm y 30 nm respectivamente y b) variando la capa de PEG-Ditiol, manteniendo la RA de los AuNRs en ~ 3 , mientras que el espesor de la película de oro se mantuvo en 50 nm y con una fracción de llenado $f = 0.5$	55

2.3.3	Curva SPR de reflectancia vs ángulo para el sensor mostrado en la Fig.2.3.2 con fracción de llenado a) $f = 0.2$ y b) $f = 0.3$. En cada gráfica se varió el espesor de la película de oro con los mismos incrementos mostrados, las dimensiones de los AuNRs fueron $a = 40\text{nm}$ y $b = 10\text{nm}$, el espesor de la capa de PEG-Ditiol se mantuvo en 30 nm.	56
2.3.4	Curva SPR de Reflectancia vs ángulo para el sensor SPR usado en la Fig. 2.3.2, usando los siguientes parámetros: a) la fracción de llenado $f = 0.5$ y usando los mismos valores que se usaron en la Fig. 2.3.3 y b) variando la RA de los AuNRs, manteniendo fijos, $f = 0.5$, $d_{Au} = 50\text{ nm}$, $b=5$	56
2.3.5	Curva SPR de reflectancia vs Ángulo para el sensor SPR presentado en la Fig. 2.3.2, variando a) el espesor de la película de oro, manteniendo un espesor de PEG-Ditiol de 30 nm y b) variando el espesor del PEG-Ditiol, con un espesor de la película de oro de 50 nm.	56
3.1.1	Representación esquemática de las dos principales estrategias que se utilizan para la obtención de AuNPs [97].	57
3.1.2	a) Estructura del CTAB y b) AuNR (rectángulo negro) recubierto de CTAB (enlace carbono-carbono) [102].	58
3.1.3	(a) Estructura química de la molécula PEG-Ditiol. Esquema de la unión de AuNRs (elipsoides prolatos color dorado) cubierto con CTAB (moléculas color verde) funcionalizados con PEG-Ditiol (línea color azul), (b) la alta concentración de PEG-Ditiol da lugar a una unión final-final y (c) la baja concentración de PEG-Ditiol, y las moléculas aún presentes de CTAB, dan lugar a una unión lado-lado [115].	59
3.1.4	Fotografía de parrilla con agitación magnética, sobre ella se encuentra un vaso de precipitado en donde se realiza la síntesis de los AuNRs.	60
3.1.5	Solución de AuNRs: a) antes y b) después de transferir de la fase acuosa a la fase orgánica [28].	61
3.1.6	Sustratos de vidrio con película de oro.	61
3.2.1	a) Espectrofotómetro <i>NanoDrop One Thermo Scientific</i> , señalando sus componentes principales. b) cubeta de cuarzo.	62
3.2.2	a) Escaneo típico mediante un canteliver de AFM. La muestra es escaneada línea a línea en el eje rápido, mientras que la interacción entre la punta y la muestra es medida como un conjunto de puntos discretos (puntos color negro). Al final de cada escaneo, la punta es dirigida sobre el eje lento y llevada de vuelta al comienzo de la línea [75]. b) Fotografía de un microscopio de fuerza atómica <i>Park Systems</i> , modelo <i>Park XE7</i> , utilizado para la caracterización de los AuNRs sintetizados.	63
4.1.1	Solución semilla utilizada en la síntesis de AuNRs.	64
4.1.2	Fotografías de muestras de AuNRs sintetizados mediante el método de crecimiento de semilla. Después de agregar la solución semilla a la solución de crecimiento: a) 5 min, b) 10 min, c) 25 min, d) 40 min y e) 90 min. f) Se muestra la solución sobrecrecida y g) la solución final de AuNRs depositada en una cubeta.	65
4.1.3	Fotografías de la soluciones de AuNRs con temperaturas de a) 25°C , b) 36°C y c) 52°C después de 5 min de agregar la solución semilla a la solución de crecimiento (crecimiento de AuNRs) y después de 25 min de iniciar el crecimiento de los AuNRs (d,e y f respectivamente)	65
4.1.4	Soluciones de AuNRs con temperaturas de 25°C , 36°C y 52°C a (a, b, c) 60 min y (d, e, f) 90 min de iniciar el sobrecrecimiento.	65
4.1.5	Soluciones de AuNRs concentrados y lavados usando una velocidad de centrifugación para el tercer lavado de a) 13, b) 12 y c) 11 Krpm.	66

4.2.1	Espectros de absorción de AuNRs. Semilla (línea azul), crecidos (línea naranja), sobre-crecidos (línea amarilla) y lavados/concentrados (línea morada). Los máximos de longitud de onda de las dos bandas plamónicas mostradas corresponden a los modos LSP <i>longitudinal</i> y <i>transversal</i> , en el caso de la solución semilla (AuNPs esféricas) el espectro corresponde sólo a las transiciones interbanda.	67
4.2.2	Espectro visible de soluciones de AuNRs sintetizados por el método de crecimiento de semilla a diferentes temperaturas, correspondiente a las fotografías presentadas en la Fig. 4.1.4 (d,e y f). El recuadro superior derecho muestra una ampliación del mismo espectro.	67
4.2.3	Espectro de absorción visible de las soluciones de AuNRs lavadas y concentradas con una velocidad de centrifugación en el tercer lavado de 13, 12 y 11 Krpm, respectivamente. Las fotografías de las soluciones se presentan en la Fig. 4.1.5.	68
4.2.4	Espectro de absorción visible para una solución de AuNRs coloidales, utilizando en el tercer lavado una velocidad de 11 Krpm, junto con el sobrenadante de dicha solución antes de resuspender.	69
4.2.5	Espectro de absorción experimental (azul) vs teórico (morado) de los AuNRs sintetizados. Las líneas verticales discontinuas indican la longitud de onda máxima λ , en donde se encuentran los modos LSP <i>transversal</i> y <i>longitudinal</i>	69
4.3.1	Micrografía de AFM para un sustrato de vidrio sin (a,b,c) y con película de oro (d,e,f) de 47.5 nm de espesor. Para c) se obtuvo una $RM = 0.524$ nm y para f) $RM = 2.127$ nm	70
4.3.2	Micrografía de AFM para un sustrato de vidrio con película de oro de 47.5 nm (mismo que aparece en la Fig. 4.3.1) en el que se depositó $1\mu\text{L}$ de solución de AuNRs sintetizados por el método de crecimiento de semilla, utilizando en el último lavado una velocidad de 11 Krpm.	70
4.3.3	Micrografía de AFM de AuNRs autoensamblados sobre película de oro/vidrio. a, b y c corresponde a AuNRs sistetizados a 25°C y d, e, f a sintetizados a 36°C	71
4.3.4	Micrografías AFM de a) Sustrato de vidrio con película delgada de oro de 47 nm y b) AuNRs cubiertos de CTAB, en el segundo día de síntesis, depositados sobre el sustrato mostrado en (a).	71
4.4.1	Esquema de un sensor SPR en la configuración Kretschmann-Raether formada por: prisma (medio 1), película de oro (capa 2), capa de PEG-Ditiol (capa 3), capa efectiva biaxial (capa 4), la cual es formada por AuNRs dispuestos de manera vertical, cuyos ejes principales x', y', z' , se encuentran paralelos a los ejes de la película de oro y un medio dieléctrico (capa 5), que es el mismo medio en que se encuentran inmersos los AuNRs.	72
4.4.2	Simulación de la curva SPR de reflectancia vs ángulo del sensor SPR en la configuración Kretschmann-Raether con monocapa de AuNRs, que se muestra en la Fig. 4.4.1 , empleando los parámetros de la Tabla 4.1 a) columna MG y b) columna desarrollo. Corresponden a a) las curvas para un sensor SPR convencional (curva de color negro) con un espesor $d_{Au} = 45$ nm y b) $d_{Au} = 50$ nm, tomando funciones dieléctricas de la película ε_{Au} y del medio a sensar ε_d de la misma forma que aparece en la tabla.	73
4.4.3	Curva SPR de reflectancia vs ángulo de un sensor prisma/oro/medio a sensar. Se utilizan diferentes índices de refracción del medio a sensar (etanol y sacarosa).	75
4.4.4	Curva SPR de reflectancia vs ángulo de un sensor prisma/oro/PEG-Ditiol/AuNRs/medio a sensar. Se utilizan diferentes índices de refracción del medio a sensar (etanol y sacarosa).	75
4.4.5	Calibración para el sensor prisma/oro/medio a sensar. a) Curva de calibración 1: ángulo vs índice de refracción ajustado con un modelo lineal obteniendose $m=87^\circ/\text{RIU}$ y $R^2 = 0.996$. b) Curva de calibración 2: curva $\Delta\theta_{SPR}$ vs $\Delta\eta$ en una región lineal de b) ajustado con un modelo lineal obteniendose $m=74^\circ/\text{RIU}$ y $R^2 = 1$	76

4.4.6	Calibración para el sensor prisma/oro/PEG-Ditiol/AuNRs/medio a sensor. a) Curva de calibración 1: ángulo vs índice de refracción ajustado con un modelo lineal obteniéndose $m=139^\circ/\text{RIU}$ y $R^2 = 0.991$. b) Curva de calibración 2: curva $\Delta\theta_{SPR}$ vs $\Delta\eta$ en una región lineal de b) ajustado con un modelo lineal obteniéndose $m=122^\circ/\text{RIU}$ y $R^2 = 0.999$	76
A.6.1	Esquema de un dipolo eléctrico	86
A.6.2	Líneas de campo eléctrico para el dipolo eléctrico	87
A.6.3	Cuadrupolo lineal	87
A.6.4	Líneas de campo para el cuadrupolo a) lineal y b) con cargas en esquinas	87
A.7.1	Líneas de campo eléctrico producidas por un dipolo oscilante [33]	89
A.8.1	Gráfico de algunas funciones de Legendre a) y asociadas de Legendre (de primer orden, $m=1$) b) de grado $n=1$ hasta $n = 5$	91
A.9.1	Algunas superficies en coordenadas cilíndricas elípticas	95

Índice de tablas

1.1	Primeros dos términos de un total de $n = 7$, para los 4 coeficientes relacionados con los factores de extinción.	22
2.1	Parámetros característicos de los SP en una interfase oro/agua [19].	52
2.2	Índice de refracción experimental [95], ángulo SPR e índice de refracción determinado, para diferentes concentraciones de etanol/agua; ángulo SPR θ_{spr} , calculado mediante simulación (tercera columna) e índice de refracción calculado mediante la condición de acoplamiento.	53
4.1	Parámetros empleados para la curva SPR de reflectancia vs ángulo. Tomando los valores de la columna MG para la Fig. 4.4.2 (a) y tomando los valores de la columna Mayores contribuciones para la Fig. 4.4.2 (b). El valor de las componentes de ϵ_{eff} se obtuvo con la teoría del medio efectivo MG (columna MG) y con la ec. (1.8.14) (columna Mayores contribuciones).	74
4.2	Parámetros empleados para la curva de reflectancia vs ángulo utilizados en la Fig. 4.4.3 y 4.4.4.	77

Resumen

En este trabajo de investigación se realizó un estudio teórico sobre el incremento de sensibilidad de un sensor de Resonancia de Plasmones Superficiales (SPR), mediante el acoplamiento de una super-nanoestructura de oro vertical ordenada, vista de forma efectiva como una película anisotrópica. Se sintetizaron nano rodillos de oro (AuNRs) por el método de crecimiento de semilla, es decir, mediante nanopartículas de oro esféricas (AuNPs) y después transferidos a una fase orgánica, los cuales fueron autoensamblados por el método de evaporación de gota en un sustrato tiolado de oro/vidrio (sensor SPR). Mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), se caracterizó la morfología de los AuNRs. Mediante espectroscopia UV-Vis se determinaron las curvas espectrales de absorción características de la resonancia de plasmones localizados (LSPR), las cuales fueron validadas mediante modelo teórico y computacional. En el caso de los coloides de NPs esféricas, se obtuvo una única banda de absorción alrededor de 520 nm y 550 nm para los dos radios de 20 y 40 nm, respectivamente; mientras que para el caso de los coloides elipsoidales con relación de aspecto (RA) 2 a 3, se encontraron modos LSP transversales entre ~ 510 nm a 520 nm y longitudinales entre ~ 580 nm a 650 nm y ~ 560 nm-750 nm variando la constante dieléctrica del medio dieléctrico circundante ϵ_d . Se encontró un corrimiento al rojo en el caso del modo longitudinal al variar RA y ϵ_d en total acuerdo con simulaciones y datos experimentales obtenidos por otros autores. Finalmente, se simuló computacionalmente un sensor SPR en la configuración Kretschmann-Raether en la reflexión total atenuada (ATR) como un modelo de cinco capas, de las cuales cuatro son isotrópicas y una anisotrópica (AuNRs). El tensor dieléctrico efectivo de ésta última se desarrolló teóricamente, permitiendo reproducir el corrimiento del ángulo θ_{spr} al aplicar la película de AuNRs (a la izquierda del θ_{spr} de un sensor SPR convencional), así como al agregar la capa de PEG-Ditiol (a la derecha de θ_{spr} del sensor con AuNRs).

Palabras clave: *Resonancia de Plasmones Localizados, Reflexión total interna, configuración Kretschmann-Raether, autoensamblado por evaporación, super-nanoestructuras, Nano rodillos de oro.*

Objetivos

Objetivo general

Estudiar de forma teórica-computacional la respuesta de un sensor SPR usando una monocapa autoensamblada de AuNRs, como plataforma de sensado de índices de refracción de líquidos.

Objetivos particulares

1. Revisar el estado del arte del fenómeno de SPR y sus aplicaciones.
2. Discutir los conceptos de la teoría electromagnética detrás del fenómeno SPR.
3. Establecer un protocolo de síntesis para los AuNRs con razón de aspecto (AR) controlada.
4. Estudiar, mediante espectroscopía UV-Vis, los espectros de absorción de los AuNRs sintetizados.
5. Caracterizar la morfología de los AuNRs sintetizados mediante microscopía de fuerza atómica (AFM).
6. Desarrollar un modelo teórico-computacional de un sensor SPR en la configuración Kretschman-Raether en la reflexión total atenuada (ATR) como un modelo de cinco capas, de las cuales cuatro sean isotrópicas y una anisotrópica (AuNRs).
7. Establecer un protocolo de autoensamblado de los AuNRs sobre los sustratos SPR (película de oro/vidrio) funcionalizados con PEG ditiol.

Introducción

El área de *Plasmónica* forma parte de la *nanofotónica*, que explora la forma en que los campos electromagnéticos (EM) pueden ser confinados en dimensiones del orden o menores a la longitud de onda de la luz incidente [1]. Los principios físicos de la *Plasmónica* se basan en procesos de interacción entre la radiación EM y los electrones libres (o de conducción) en interfases metálicas o en nanoestructuras metálicas, provocando una mejora del campo EM cercano.

Supóngase un modelo atómico de un elemento metálico, con electrones libres alejados, electrones de valencia, y electrones cercanos a un núcleo fijo, electrones núcleo. Estos dos últimos, forman un sistema positivo conjuntamente con el núcleo [2]. Sean las oscilaciones longitudinales colectivas de los electrones libres contra el fondo positivo, los cuales oscilaran a una cierta frecuencia ω_p , conocida como frecuencia de plasma, suponiendo que los electrones libres pueden ser tratados como un líquido de alta densidad (10^{23}cm^{-3}) es decir un plasma o gas de electrones [3]. El cuanto de estas oscilaciones de carga se conoce como plasmón de volumen (VP), las oscilaciones colectivas mencionadas pueden ser excitadas sólo por el impacto de partículas cargadas (electrones). En el caso de una película metálica con dimensiones comparadas a la longitud de onda del campo eléctrico con que es irradiada, los electrones libres de las partículas que la forman, en especial los electrones de las partículas de la superficie, oscilan de forma colectiva, dando lugar a ondas superficiales, conocidas como plasmones de superficie (SP).

En 1902 Wood [4] encontró un nuevo tipo de absorción de la luz, que relacionó con resonancias de ondas superficiales EM, producidas por una red de difracción en su superficie. Descubrió los SP producidos por una rejilla, y sus resonancias son conocidas como *resonancia de plasmones superficiales* (SPR). Su experimento consistió en producir depósitos metálicos sobre vidrio, los cuales exhibían colores muy intensos. Sus resultados experimentales de difracción por interferencia fueron empleados por Rayleigh [5], quien consideró la distancia entre rejillas del orden de la longitud de onda de la luz incidente, generando resonancias no descritas previamente por la teoría de Fresnel. Fano [6] determinó que para el experimento de Rayleigh, existen siete variables que influyen a la intensidad de la luz reflejada de las ondas difractadas por las rejillas, entre ellas: 1) el ángulo de incidencia, 2) la longitud de onda incidente, 3) las anomalías en el espectro de la luz difractada con la excitación de SP. Así mismo, introdujo el término "polaritón", como una cuasipartícula resultante de la oscilación colectiva de los electrones, resultado de la interacción de la luz (fotones) con la materia.

Posteriormente, Otto [7] propone la excitación de SP en superficies pulidas, mediante una onda evanescente, esto al incidir un haz de luz con polarización p a un ángulo mayor al ángulo crítico θ_c dando lugar al fenómeno de *reflexión total atenuada* (ATR por sus siglas en inglés) [8]. Para ello acopló un prisma, a una película metálica, de espesor comparable a la longitud de onda incidente, mediante una capa espaciadora con índice de refracción menor al del prisma. Esta configuración es conocida como configuración de Otto. Kretschmann y Raether [9], modifican dicha configuración al depositar sobre el prisma con una película metálica y el otro extremo de la película expuesto al aire o líquido (configuración de Kretschmann-Raether). Esta última configuración se presenta en la Fig 1, donde se muestra el esquema de un sensor SPR formado por un prisma, un sustrato de vidrio sobre el cual se deposita una película metálica (con espesor de algunas decenas de nanómetros) y sobre esta película se encuentra un medio dieléctrico el cual será sensado en función de su índice de

refracción. La intensidad de la luz reflejada por el sistema, es monitoreada mediante un fotodetector al cambiar el ángulo del haz incidente, generando una curva SPR de reflectancia vs ángulo. Debido a que los metales absorben energía, la absorción de la onda evanescente, produce un mínimo en condiciones de ATR en ambas configuraciones, dicho mínimo es afectado por los cambios del medio con menor índice (analito) de refracción en contacto con la película metálica, pues el vector de onda de los SP β , son afectadas, alterando la condición de excitación. Esto permitió realizar mediciones del cambio ocurrido en la curva SPR de reflectancia vs ángulo, de un sistema de películas orgánicas de espesor conocido, sobre una película delgada de plata en la configuración Kretschmann-Raether [11]. Los SP entonces son oscilaciones colectivas de los electrones libres en una interfase plana,

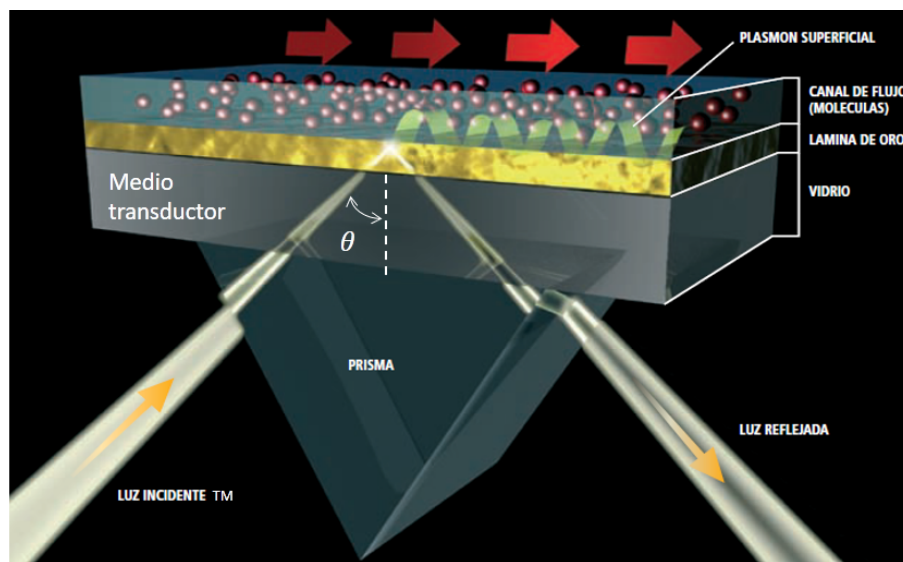


Figura 1. Sensor SPR en la configuración de Kretschmann-Raether, formado por una película metálica (con espesor de algunas decenas de nanómetros) depositada sobre un sustrato de vidrio, que se acopla a un prisma de vidrio, mientras que en la parte superior se encuentra un medio dieléctrico, el cual será sentido [10].

entre dos medios cuyas constantes dieléctricas poseen partes reales de signos opuestos. Por su parte, las excitaciones de los electrones de conducción de nanoestructuras metálicas acopladas al campo EM, cuya superficie efectúa una fuerza de restauración efectiva en los electrones libres, y provoca una amplificación del campo, son conocidas como plasmones de superficie localizados (LSP) [1]. Mie [12] desarrolló la descripción teórica de LSP, obteniendo los modos normales de los campos EM dispersados por una partícula con dimensiones menores a la longitud de onda del campo EM incidente [13].

Los LSP concentran el campo eléctrico en la superficie de las nanopartículas (NPs) [14, 15], que generalmente son de oro (AuNPs) o de plata (AgNPs). Además, en un sistema ordenado de NPs, que se encuentren suficientemente cerca entre ellas, ocurren modos acoplados de los LSP [16], por lo tanto existe un aumento significativo del campo entre la región que las separa. Los LSP son afectados principalmente por su forma, composición y medio circundante [17]. Por lo tanto, son útiles en el desarrollo de sensores [18] además en contraste a los SPs, que exhiben una amplia zona de sentido en el orden de micras [19], para los LSP se encuentra en el orden de las decenas de nanómetros [20, 21]. Otra ventaja de los modos LSP es que pueden ser excitados por luz en el rango visible sin necesidad de un medio acoplador como en el caso de los SP.

El esquema experimental de un sistema SPR comprende un sistema óptico, un medio transductor que interrelaciona el dominio óptico y el analito, y un sistema electrónico que soporta los componentes optoelectrónicos del sensor, permitiendo el procesamiento de datos [19]. La sen-

sibilidad y resolución de un sensor dependen del sistema óptico y transductor. La técnica SPR consiste en obtener la curva de reflectancia vs ángulo del sistema formado en la configuración de Kretschmann-Raether o en la configuración de Otto. Esta técnica detecta cambios del índice de refracción (RIU, *refractive index unit*) del analito con alta resolución (10^{-6} RIU $\sim 10^{-4}$ grados en un sensor SPR) y un tiempo de resolución ~ 1 s [22, 23]. Cuando se mide el cambio en la curva de reflectancia vs ángulo en una región lineal (cerca del ángulo que produce el mínimo en reflectancia θ_{spr}), el cambio en reflectividad a un cierto ángulo fijo es proporcional al cambio en el índice de refracción efectivo cerca de la superficie. Esto puede ser convertido a la cantidad de masa adsorbida sobre el sensor SPR (Au-vidrio) mediante técnicas cuantitativas espectroscópicas SPR. Se ha encontrado mediante esta técnica, una resolución de 0.5 pg [24].

Una forma de mejorar la sensibilidad de un sensor SPR, consiste en depositar sobre el sustrato de oro una monocapa de AuNPs, de esta forma los modos SP y LSP se pueden acoplar para obtener una mayor mejora del campo eléctrico [25]. Se puede buscar un conjunto óptimo, de la forma, tamaño, así como la separación entre la película metálica y la capa de NPs, que permita detectar concentraciones muy bajas del analito de interés.

Los requerimientos buscados para la capa de NPs pueden ser resueltos debido a la alta gama de procesos de síntesis reportados, por ejemplo, es posible sintetizar AuNRs con una forma y tamaño específico siguiendo el método de *crecimiento de semilla*, desarrollado por Jana et. al. [26, 27] y posteriormente, usarlos como bloques de una super-nanoestructura, para lo cual existen varios métodos, entre ellos el *método de evaporación de gota* [28]. Este es un proceso puramente Browniano, donde intervienen principalmente fuerzas de Van der Waals, fuerzas de depleción (atractivas) y fuerzas electrostáticas (repulsivas) [29], llevado a cabo sobre superficies funcionalizadas [30].

En el capítulo 1 de este trabajo de tesis se presentan los fundamentos de los SPs, incluyendo la revisión de las ecuaciones de Maxwell, los modelos clásicos y una revisión de la descripción cuántica del gas de electrones libres. Se describe la teoría de Mie y se utiliza para realizar simulaciones en AuNPs y para AuNRs con la aproximación cuasiestática (QSA por sus siglas en inglés), así como los cambios en la respuesta óptica para materiales anisotrópicos. Adicionalmente, se desarrolla la expresión del tensor dieléctrico efectivo para AuNRs, vistos como una capa biaxial.

En el capítulo 2 se discuten los principios del sensor SPR, las modelaciones de sistemas de varias capas y se discute la forma en que se calibra un sensor SPR, mediante la variación de concentraciones (índices de refracción) de etanol en agua y que está en contacto con el sensor SPR. Posteriormente se utiliza la fórmula de Airy para el cálculo de la reflectancia de un modelo de 5 capas, modificando la respuesta debido a la capa biaxial metálica, así mismo se contrastan las simulaciones utilizando teoría de Maxwell-Garnett (MG) para el cálculo del tensor dieléctrico efectivo para AuNRs.

En el capítulo 3 se describen los protocolos para la síntesis de AuNRs por el método de crecimiento de semilla, su transferencia a una fase orgánica y su posterior autoensamblado en una super-nanoestructura. Finalmente se describen las técnicas de caracterización empleadas para describir la morfología de las AuNPs y los AuNRs.

El capítulo 4: Se presenta los resultados y discusiones de los AuNRs sintetizados, su caracterización por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y la comparación del espectro de absorbancia obtenido mediante Espectroscopía UV-Vis, respecto al modelo teórico desarrollado y simulado computacionalmente. Posteriormente, se presenta el cálculo de la reflectancia vs ángulo para un sensor SPR con una capa de AuNRs ordenados de forma vertical, considerando parámetros óptimos que permiten obtener una menor anchura en la curva SPR.

Glosario

AuNP	—	Nanopartícula de oro.
AgNP	—	Nanopartícula de plata.
AuNR	—	Nanorodillo de oro.
SP	—	Plasmón de superficie.
SPR	—	Resonancia de plasmón de superficie.
LSP	—	Plasmón de superficie localizado.
LSPR	—	Resonancia de plasmón de superficie localizado.
RA	—	Relación de aspecto para un AuNR, definida como el cociente entre el eje mayor entre el eje menor del AuNR.
ϑ	—	Ángulo de rotación respecto al eje y del sistema de ejes principales de los AuNRs x', y', z' respecto al sistema de coordenadas de la película de oro x, y, z .
α^γ	—	Componente γ de la polarizabilidad para un AuNR.
σ	—	Conductividad
ρ	—	Densidad de carga
n	=	\mathcal{N}/V , densidad electrónica (Número de electrones por unidad de volumen).
EM	—	Electromagnético.
L_γ	—	Factor geométrico γ de un AuNR.
Q_i	=	$C_i/\pi a^2$, factor de eficiencia i normalizado con respecto al área proyectada por una AuNP esférica (πa^2), con $i = \text{ext, abs, sca}$.
ω	—	Frecuencia angular de la luz en el vacío.
ω_p	=	$\sqrt{n\epsilon^2/\epsilon_0 m}$, frecuencia angular de plasma.
ω_{sp}	=	$\omega_p/(1 + \epsilon_d)$, frecuencia angular los SPs.
ω_0	—	Frecuencia natural de un electrón ligado al núcleo.
Γ	=	$\frac{1}{\tau}$, frecuencia de colisión en el modelo del gas de electrones.
Γ_s	—	Frecuencia de colisión experimentada por los electrones hacia la superficie de las AuNPs.
ϵ	—	Función dieléctrica.
ψ	—	Función de onda de un electrón.
$\hat{n}(\omega)$	=	$\eta(\omega) + i\kappa(\omega)$, índice de refracción complejo.
λ	—	Longitud de onda de la luz en el vacío.
λ_L	—	Longitud de onda para el modo longitudinal en un AuNR.
λ_T	—	Longitud de onda para el modo transversal en un AuNR.
z_i	—	Longitud de penetración de un SP.
L	—	Longitud de propagación de un SP.
ϵ_0	=	$\frac{10^7}{4\pi c^2} \approx 8.854 \times 10^{-12} F/m$, permitividad eléctrica del espacio vacío.
μ_0	=	$4\pi \times 10^{-7} \approx 1.257 \times 10^{-6} H/m$, permeabilidad magnética del espacio vacío.
α	—	Polarizabilidad de una AuNP.

Φ	—	Potencial electrostático.
χ	—	Susceptibilidad eléctrica.
m	=	$\Delta\theta_{SPR}/\Delta\eta$, sensibilidad para un sensor SPR ($^{\circ}$ /RIU).
τ	—	Tiempo de relajación en el modelo del gas de electrones.
β	—	Vector de onda en la dirección x de un SP propagándose en una interfase metal/dieléctrico.
k_B	=	$1.38065 \times 10^{-23} J/K$, constante de Boltzmann (Joules/Kelvin).
Analito	—	En química analítica, componente (elemento, compuesto o ión) de interés analítico de una muestra. Son especies químicas cuya presencia o concentración se desea conocer, es decir, se puede determinar su cantidad y concentración en un proceso de medición química [31].
Fuerzas de depleción	—	Si dos platos largos y paralelos (por ejemplo polímeros) son inmersos en una solución de macromoléculas esféricas (rígidas), entonces cuando la distancia entre los platos es menor que el diámetro de las macromoléculas, estas últimas no pueden ocupar la región entre los platos, y por ende se forma una fase únicamente de solvente. Se forma una presión debido a que el sistema intenta eliminar la región de puro solvente que se manifiesta como una fuerza interna, que empuja los platos hacia ellos mismos [32].
Sonicación	—	Acto de aplicación de la energía del sonido para agitar las partículas de una muestra [31].

Capítulo 1

Teoría Electromagnética

En este capítulo desarrollaremos la función dieléctrica genérica, mediante las leyes de Maxwell macroscópicas; las relaciones constitutivas para materiales isotrópicos y las relaciones de los cinco campos EM; la teoría de Drude aplicada a películas de oro y plata de espesores nanométricos; un modelo analítico de la función dieléctrica para el oro tomando en cuenta las transiciones de interbanda y su modificación para describir el tamaño de nanopartículas de oro; el gas de electrones usando la teoría cuántica y la estadística de Fermi-Dirac; los plasmones de volumen (VPs), de superficie (SPs) y los localizados (LSPs) en una interfase dieléctrico/metal y dieléctrico/metal/dieléctrico; el formalismo de Mie para campos EM dispersados por nanopartículas esféricas conductoras (NPs); la teoría de Clausius-Mossotti (CM) para un solo medio y medios compuestos de dos fases; la aproximación modificada de onda larga (MLWA); la interacción partícula-partícula y partícula-sustrato. Finalmente se presentan las modificaciones en las leyes de Maxwell para materiales anisotrópicos y el análisis a la respuesta efectiva de un conjunto de AuNRs conductores, dispuestos de forma ordenada, que son excitados por un campo eléctrico aplicado de forma longitudinal.

1.1. Leyes de Maxwell

El punto de partida para describir la interacción de la luz con la materia a una escala nanométrica, son las ecuaciones de Maxwell macroscópicas (en unidades SI)

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{ext} \quad (1.1.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.1.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.1.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_{ext} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (1.1.4)$$

donde \mathbf{D} es el desplazamiento eléctrico, \mathbf{B} la densidad de flujo magnético, \mathbf{E} el campo eléctrico, \mathbf{H} es el campo magnético. ρ_{ext} y \mathbf{J}_{ext} son la densidad de carga y corriente externas, respectivamente, de tal forma que si ρ_{int} y \mathbf{J}_{int} son la densidad de carga y de corriente internas respectivamente, entonces la densidad de carga y de corriente totales son

$$\rho_{tot} = \rho_{ext} + \rho_{int} \quad (1.1.5)$$

$$\mathbf{J}_{tot} = \mathbf{J}_{ext} + \mathbf{J}_{int}. \quad (1.1.6)$$

CAPÍTULO 1. TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA
1.1. LEYES DE MAXWELL

El conjunto de las cantidades externas excita al sistema, mientras que las cantidades internas responden a ellas. Los 4 campos macroscópicos están relacionados mediante la polarización \mathbf{P} y la magnetización \mathbf{M} como

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (1.1.7)$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M} \quad (1.1.8)$$

donde $\epsilon_0 \approx 8.854 \times 10^{-12} F/m$ y $\mu_0 \approx 1.257 \times 10^{-6} H/m$ representan la permitividad y la permeabilidad magnética para el espacio vacío respectivamente y \mathbf{P} es el promedio del momento dipolar eléctrico por unidad de volumen dentro del material [33]. Para medios no magnéticos, la respuesta magnética $\mathbf{M} = \mathbf{0}$, mientras \mathbf{P} viene dada por

$$\nabla \cdot \mathbf{P} = -\rho_{int}. \quad (1.1.9)$$

De la ec. (1.1.9) en la ecuación de conservación de carga interna

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_{int} = -\frac{\partial}{\partial t} \rho_{int} \quad (1.1.10)$$

tenemos que

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_{int} = \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \cdot \mathbf{P}) = \nabla \cdot \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \quad (1.1.11)$$

donde

$$\mathbf{J}_{int} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \quad (1.1.12)$$

De la ec. (1.1.7) en la ley de Gauss, ec. (1.1.1), tenemos

$$\nabla \cdot (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) = \epsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E} + \nabla \cdot \mathbf{P} = \epsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E} - \rho_{int} = \rho_{ext}$$

o

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho_{tot}}{\epsilon_0}$$

es decir, el campo eléctrico macroscópico incorpora los campos externos e inducidos.

Las *relaciones constitutivas*, que describen el comportamiento del medio bajo la influencia de \mathbf{E} , \mathbf{D} , \mathbf{B} y \mathbf{H} , para materiales isotrópicos, no magnéticos y lineales, están relacionadas por

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} \quad (1.1.13)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu \mathbf{H} \quad (1.1.14)$$

donde ϵ es la *constante dieléctrica*, y $\mu = 1$ para materiales no magnéticos. La relación lineal entre la susceptibilidad eléctrica χ , la frecuencia del campo eléctrico incidente, y la polarización \mathbf{P} viene dada por

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}. \quad (1.1.15)$$

De las ecs. (1.1.7), (1.1.13) y (1.1.15)

$$1 + \chi = \epsilon. \quad (1.1.16)$$

La última relación constitutiva relaciona el campo eléctrico y la densidad de corriente interna, como

$$\mathbf{J}_{int} = \sigma \mathbf{E} \quad (1.1.17)$$

donde σ representa la conductividad y las ecs. (1.1.13) y (1.1.17) sólo son válidas para medios lineales que no exhiben dispersión temporal o espacial. Debido a que la respuesta óptica de los metales esta relacionada con la frecuencia y posiblemente en el vector de onda [1], se debe de tomar

en cuenta la no-localidad en el tiempo y en el espacio, esto se logra generalizando las ecuaciones (1.1.13) y (1.1.17) como [1, 33]

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \int dt' d\mathbf{r}' \epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{E}(\mathbf{r}', t') \quad (1.1.18)$$

$$\mathbf{J}_{int}(\mathbf{r}, t) = \int dt' d\mathbf{r}' \sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{E}(\mathbf{r}', t') \quad (1.1.19)$$

ya que la polarización en el tiempo t depende del campo eléctrico en todos los instantes previos a t (causalidad). La *dispersión espacial* se origina debido a que la polarización en un punto x depende de los valores de campo eléctrico de los puntos en la vecindad de x . En el apéndice A.1, se desarrolla la *relación fundamental de la permitividad relativa y la conductividad*. En el dominio de Fourier (\mathbf{K}, ω) , las ecs. (1.1.18) y (1.1.19) y aplicando el teorema de convolución, se obtiene

$$\epsilon(\mathbf{K}, \omega) = 1 + \frac{i}{\epsilon_0 \omega} \sigma(\mathbf{K}, \omega). \quad (1.1.20)$$

La relación (1.1.20) puede ser simplificada para metales, en el límite de una respuesta espacial local, como

$$\epsilon(\mathbf{K} = \mathbf{0}, \omega) = \epsilon(\omega) \quad (1.1.21)$$

relación válida tanto como la longitud de onda en el material sea significativamente mayor que todas las dimensiones características, por ejemplo los tamaños de celda unitaria definidos mediante los vectores primitivos $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ que a su vez definen el arreglo periódico del sistema cristalino (red de Bravais) o el recorrido que experimentan los electrones antes de colisionar con algún ion, l_∞ (Fig. 1.1.1). En adelante usaremos el término función dieléctrica para referirnos a la permitividad eléctrica de los metales. Por otro lado, las soluciones de la ecuación de onda eléctrica en ausencia

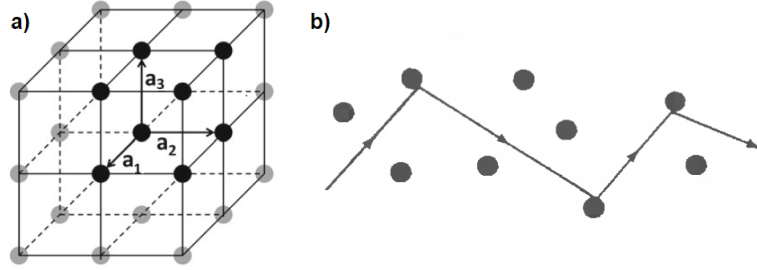


Figura 1.1.1. Dimensiones características en materiales a) celda unitaria y b) recorrido libre medio de los electrones [34].

de estímulo externo, $\mathbf{J}_{ext} = \mathbf{0}$ (ver apéndice A.2), en el dominio de Fourier son

$$\mathbf{K}(\mathbf{K} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{K}, \omega)) - K^2 \mathbf{E}(\mathbf{K}, \omega) = \frac{-\omega^2}{c^2} \epsilon(\mathbf{K}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{K}, \omega) \quad (1.1.22)$$

Se define como onda transversal eléctrica, a aquella onda donde el vector de propagación es perpendicular al campo eléctrico, por lo tanto la ec. (1.1.22), se transforma en la *relación general de dispersión*

$$K^2 = \epsilon(\mathbf{K}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} \quad (1.1.23)$$

Para ondas longitudinales

$$\epsilon(\mathbf{K}, \omega) = 0 \quad (1.1.24)$$

es decir, las *oscilaciones colectivas longitudinales* ocurren sólo a frecuencias correspondientes a los ceros de $\epsilon(\mathbf{K}, \omega)$.

1.2. Función dieléctrica en metales

Basado en la teoría cinética de los gases, Drude asumió que los electrones libres de los metales deambulan libremente (gas de electrones). Asumiendo que cuando dos átomos se juntan para formar un metal, estos pueden desprenderse, mientras que los iones (electrones y protones) permanecen inmóviles debido a su peso comparado al de los electrones. Los electrones unidos con mayor fuerza, los denominó electrones del núcleo. De forma breve, las suposiciones más importantes de este modelo se enuncian como [2]

- Entre colisiones, la interacción de un electrón con los demás electrones y con los iones es ignorada.
- Las colisiones, son eventos instantáneos que cambian de forma rápida la velocidad de un electrón. Drude relacionó este cambio abrupto principalmente a las colisiones con los iones, más que a colisiones entre electrones.
- Los electrones experimentan una colisión con una probabilidad por unidad de tiempo $1/\tau$, donde τ es conocido como el tiempo de relajación.
- Los electrones logran el equilibrio térmico con sus alrededores sólo mediante colisiones.

En [1, 2, 34, 35, 36], puede ser consultado el modelo con mayor profundidad. Entre ellos, la relación Wiedemann-Franz y la explicación de propiedades de transporte como la conductividad. Por otra parte, este modelo no predice el signo correcto del coeficiente de Hall para algunos metales (Be, Mg, In y Al) [2] y una capacidad calorífica de $3K_B/2$ por partícula en los electrones de los metales, que no corresponde al resultado experimental [34]. Algunas restricciones del modelo es su carácter clásico y no considerar a los cristales como redes.

Bajo estas consideraciones, cuando un átomo es excitado mediante un campo externo con dependencia armónica $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}e^{-i\omega t}$, los electrones libres oscilaran y al mismo tiempo su movimiento será amortiguado por las colisiones que sufren, con un frecuencia de colisión $\Gamma = 1/\tau$ (a temperatura ambiente $\tau = 10^{-14}s$, por lo tanto $\Gamma = 100$ THz). Bajo estas condiciones, la ecuación de movimiento para un electrón del *gas de electrones* con posición $\mathbf{r}(t)$ es

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}(t)}{dt^2} + m\Gamma \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} = -e\mathbf{E}(t) = -e\mathbf{E}e^{-i\omega t}. \quad (1.2.1)$$

Una solución a esta ecuación, que describe la oscilación de los electrones es $\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 e^{-i\omega t}$, donde el término complejo \mathbf{r}_0 incluye el cambio de fase entre el campo incidente y el campo de respuesta mediante

$$\mathbf{r}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\Gamma\omega)} \mathbf{E}(t). \quad (1.2.2)$$

El desplazamiento de \mathcal{N} electrones contribuye a la polarización macroscópica mediante

$$\mathbf{P}(t) = -ne\mathbf{r}(t), \quad n = \mathcal{N}/V \quad (1.2.3)$$

así que sustituyendo la expresión para $\mathbf{r}(t)$, se obtiene

$$\mathbf{P}(t) = \frac{-ne^2}{m(\omega^2 + i\Gamma\omega)} \mathbf{E}(t). \quad (1.2.4)$$

Además, de

$$\mathbf{D}(t) = \epsilon_0 \mathbf{E}(t) + \mathbf{P}(t)$$

tenemos que

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(t) &= \epsilon_0 \mathbf{E}(t) - \frac{ne^2}{m(\omega^2 + i\Gamma\omega)} \mathbf{E}(t) = \epsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega}\right) \mathbf{E}(t) \\ \mathbf{D}(t) &= \epsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega}\right) \mathbf{E}(t) \end{aligned} \quad (1.2.5)$$

CAPÍTULO 1. TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA
1.2. FUNCIÓN DIELECTRICA EN METALES

donde se ha introducido la *frecuencia de plasma* para el gas de electrones

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m}. \quad (1.2.6)$$

De ec. (1.2.5) y ec. (1.1.13), se obtiene

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (1.2.7)$$

donde las partes real e imaginaria de ec. (1.2.7) son

$$\Re(\varepsilon(\omega)) = \varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \omega^2}{\omega^4 + \Gamma^2 \omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1.2.8)$$

$$\Im(\varepsilon(\omega)) = \frac{\omega_p^2 \Gamma \omega}{\omega^4 + \Gamma^2 \omega^2} = \varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (1.2.9)$$

$$\Leftrightarrow \varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

Casos:

1. Cuando la frecuencia es cercana a la frecuencia de plasma, $\omega \approx \omega_p$, el producto $\omega\tau \gg 1$ produce un amortiguamiento despreciable, tal que la función dieléctrica es puramente real

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.2.10)$$

por lo tanto la ec. (1.2.10), se puede tomar como la función dieléctrica del gas de electrones *no amortiguados*, sin embargo, en estas regiones el comportamiento de los metales nobles es alterado por las transiciones de interbanda, las cuales se definen como la excitación óptica de un electrón hacia otra banda (*transición vertical*). Este tipo de transición provoca un crecimiento en la componente imaginaria, el cual debe ser considerado.

2. Cuando la frecuencia es mucho menor que la frecuencia de colisión $\omega \ll \Gamma$, entonces $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$. De la relación entre las componentes del índice de refracción complejo, $\hat{n} = \eta + i\kappa$ (apéndice A.3) dada por

$$\eta^2 = \frac{\varepsilon_1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (1.2.11)$$

y de $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$, entonces

$$\eta \approx \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{2}}.$$

De κ y η (ver apéndice A.3)

$$\varepsilon_1 = \eta^2 - \kappa^2$$

siendo la contribución real de ε despreciable, entonces

$$\eta \approx \kappa \approx \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{2}} \approx \sqrt{\frac{\tau \omega_p^2}{2\omega}} \quad (1.2.12)$$

1.2.1. Modelo de Drude modificado

Ahora compararemos el modelo del gas de electrones libres, con datos experimentales para la función dieléctrica de películas del oro y la plata, con espesor de 18.5 a 50 nm publicadas por Johnson y Christy (1972) [37]. Pero antes realizaremos una corrección al modelo de la sección anterior.

CAPÍTULO 1. TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA
1.2. FUNCIÓN DIELECTRICA EN METALES

En el modelo del gas de electrones $\varepsilon \rightarrow 1$ cuando $\omega \gg \omega_p$. Sin embargo para los metales nobles, la respuesta eléctrica en esta región es dominada por los electrones libres s y debido a que la banda d (la cual se encuentra cerca de la superficie de Fermi, sec. 1.2.5) se encuentra llena, se genera una alta polarización del ambiente que puede ser descrita por un término \mathbf{P}_∞ [1]. Por lo tanto se agrega a la ecuación (1.1.7) el término

$$\mathbf{P}_\infty = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)\mathbf{E} \quad (1.2.13)$$

tal que el modelo de Drude (DM), se reescribe como

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (1.2.14)$$

donde la parte real e imaginaria están dadas por

$$\Re(\varepsilon(\omega)) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.2.15)$$

$$\Im(\varepsilon(\omega)) = \frac{\omega_p^2\tau}{\omega(1 + \omega^2\tau^2)}. \quad (1.2.16)$$

Aplicando esta corrección a la función dieléctrica de películas de oro y plata de espesor 18.5 a 50 nm, entonces $1 \leq \varepsilon_\infty < 10$ y se ajusta el modelo teórico a los valores experimentales de la función dieléctrica del oro y de la plata [37] (ver Fig. 1.2.1). Como se observa en dichas gráficas, la validez del modelo de DM para el oro, corresponde a energías menores a 2.5 eV (= 496 nm) y 2 eV (= 620 nm) para la componente real e imaginaria de la función dieléctrica del oro, respectivamente, mientras que para la plata el modelo predice hasta energías de ~ 3.7 eV (= 320 nm). En frecuencias del espectro visible, la aplicabilidad del modelo de electrón libre falla, debido a transiciones de interbanda (ver sec. 1.2.5), y provoca un aumento en ε_2 . Para tomar en cuenta dichas transiciones se puede suponer que el electrón está ligado al núcleo, modelo conocido como *el oscilador de Lorentz*.

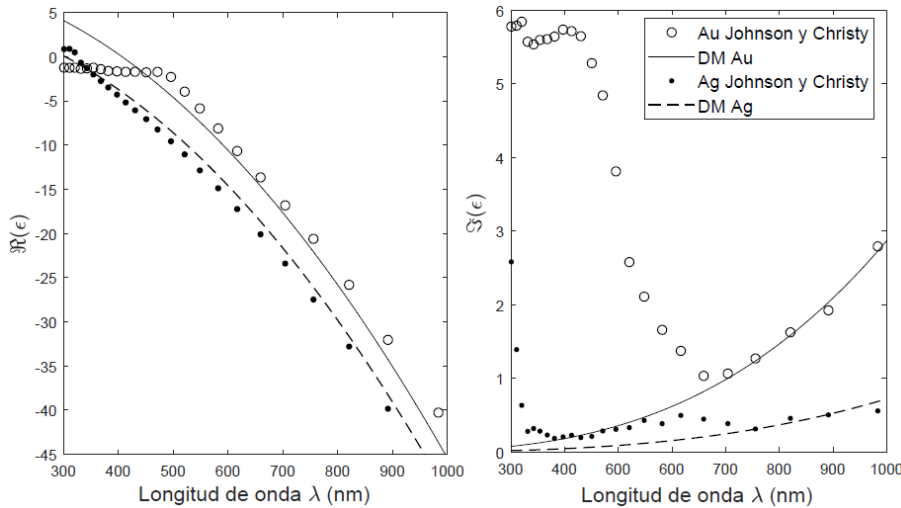


Figura 1.2.1. La función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$, ec.(1.2.14), del gas de electrones libres (DM Au y DM Ag) ajustada a los valores experimentales de Johnson and Christy de los datos dieléctricos para el oro y la plata [37] (puntos huecos y sólidos). a) Parte real y b) parte imaginaria.

1.2.2. El modelo de Lorentz

Consideremos un electrón de masa m y con frecuencia natural del sistema ω_0 . Entonces el movimiento del electrón con posición \mathbf{r} , se describe como [36]

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + m\Gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} + m\omega_0^2 \mathbf{r} = -e\mathbf{E}_{loc} \quad (1.2.17)$$

donde \mathbf{E}_{loc} es el campo eléctrico local actuando en el electrón como una fuerza conductora, el término $m\Gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt}$ representa una amortiguación viscosa y proporciona un mecanismo de pérdida de energía, y el término $m\omega_0^2 \mathbf{r}$ es una fuerza restauradora de la ley de Hooke. Al resolver la ec. (1.2.17), se puede obtener la polarización resultante, lo cual proporciona un término de oscilador de Lorentz en ϵ , de la forma [1]

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{A}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \quad (1.2.18)$$

1.2.3. Modelo analítico

Tanto el modelo de Lorentz como el modelo de Drude, toman en cuenta fuerzas de restauración que a su vez llevan a oscilaciones armónicas de cargas q_j . De forma general las fuerzas eléctricas \mathbf{F}_e , generadas por distintos procesos pueden escribirse como

$$\mathbf{F}_{in} + \mathbf{F}_{am} + \mathbf{F}_{rep} = \mathbf{F}_e \quad (1.2.19)$$

donde \mathbf{F}_{in} es la fuerza de inercia, \mathbf{F}_{am} la fuerza de amortiguamiento y \mathbf{F}_{rep} es la fuerza de repulsión. Por lo tanto, el movimiento de \mathcal{N} electrones (cada uno con masa m y carga e) en los que actúa un campo eléctrico $\mathbf{E}(\omega, t)$, es

$$\sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \left(m \frac{d^2 \mathbf{r}_j}{dt^2} + m\Gamma_j \frac{d\mathbf{r}_j}{dt} + D_j \mathbf{r}_j \right) = \mathcal{N}e\mathbf{E}(\omega, t) \quad (1.2.20)$$

con \mathbf{r}_j , Γ_j , D_j representando la posición, frecuencia de colisión y un término característico de la j -ésima partícula, respectivamente. El segundo término en la izquierda toma en cuenta la perturbación del momento por la interacción con otras cargas y defectos de red. La frecuencia natural esta dada por $D_j/m = \omega_{0,j}$ y $\mathbf{E}(\omega, t) = \mathbf{E}e^{-i\omega t}$ es el campo eléctrico periódico al que se encuentra sometida la partícula j -ésima. Al usar la definición de polarizabilidad macroscópica, seguido de la definición de la polarización macroscópica

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum_j \mathbf{p}_j = \frac{1}{V} \sum_j (e)\mathbf{r}_j, \quad (1.2.21)$$

se puede obtener la susceptibilidad eléctrica. De la propiedad del campo eléctrico externo, las soluciones a la ec. (1.2.20) tienen la forma

$$\mathbf{r}_j = \frac{e}{m} \frac{\mathbf{E}}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_j}. \quad (1.2.22)$$

La función dieléctrica, que representa todas las constricciones teóricas, viene dada por [38]

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi = 1 + \sum_j \frac{\omega_{p,j}^2}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_j} \quad (1.2.23)$$

CAPÍTULO 1. TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA
1.2. FUNCIÓN DIELECTRICA EN METALES

con $\omega_{p,j}$, la frecuencia de plasma de la partícula j -ésima. Considerando los procesos más importantes, como las transiciones de interbanda (puntos críticos), la ec. (1.2.23), para el oro, se puede escribir como

$$\varepsilon_{Au}(\omega) = \varepsilon_{DM}(\omega) + G_1(\omega) + G_2(\omega) \quad (1.2.24)$$

donde ε_{DM} , representa la contribución predicha por el modelo de Drude modificado, mientras que $G_1(\omega)$ y $G_2(\omega)$ son las contribuciones de las transiciones de interbanda, descritas como [39]

$$G_i(\omega) = A_i[e^{i\phi_i}(\omega_i - \omega - i\Gamma_i)^{\mu_i} + e^{-i\phi_i}(\omega_i + \omega + i\Gamma_i)^{\mu_i}] \quad (1.2.25)$$

con A_i la amplitud, ϕ_i la fase, ω_i la frecuencia a la que suceden las transiciones $i = 1, 2$ y μ_i , el orden del polo. Para éste último, es posible iniciar proponiendo valores hasta obtener una exactitud deseada, así que eligiendo $\mu_1 = \mu_2 = -1$ se logra una representación adecuada de los valores experimentales de la función dieléctrica del oro [40]. De esta forma, para el oro (ver Apéndice A.4 para valores experimentales [37])

$$\varepsilon_{Au} = \varepsilon_\infty - \frac{1}{\lambda_p^2(1/\lambda^2 + i\Gamma_p\lambda)} + \sum_{i=1,2} \frac{A_i}{\lambda_i} \left[\frac{e^{i\phi_i}}{(1/\lambda_i - 1/\lambda - i/\Gamma_i)} + \frac{e^{-i\phi_i}}{(1/\lambda_i + 1/\lambda + i/\Gamma_i)} \right]. \quad (1.2.26)$$

El modelo analítico de la función dieléctrica del oro, se muestra en la Fig. 1.2.2, mostrándose un ajuste a los resultados experimentales. Para el ajuste se consideraron: transiciones interbanda, la polarización debido al fondo positivo y el modelo del gas de electrones libres. Los parámetros se tomaron de los datos experimentales del oro en bulto [37] y se encuentran en el apéndice A.4.

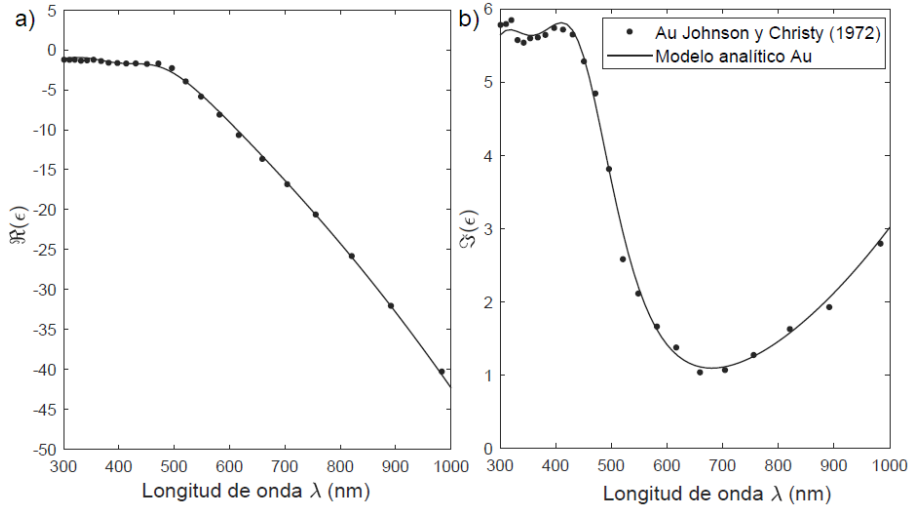


Figura 1.2.2. La función dieléctrica $\varepsilon(\lambda)$ ec. (1.2.26) del gas de electrones (línea continua) ajustada a los valores de la literatura de los datos dieléctricos para el oro en bulto [37] (puntos). a) Parte real y b) parte imaginaria de la función dieléctrica.

1.2.4. Corrección de la función dieléctrica para nanopartículas

Para partículas de oro cuyas dimensiones lineales sean menores a la distancia media recorrida por los electrones $l_\infty = v_F\tau$, con v_f la velocidad de Fermi (ver sec. 1.2.5) y τ el tiempo de colisión (o tiempo de colisión estático), se obtendrán funciones dieléctricas distintas a aquellas del mismo metal noble bulto. Entonces, la función dieléctrica, tomando en cuenta las contribuciones de los

CAPÍTULO 1. TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA
1.2. FUNCIÓN DIELECTRICA EN METALES

electrones libres $\epsilon^f(\omega) = \epsilon_1^f(\omega) + i\epsilon_2^f(\omega)$ y de electrones ligados al núcleo $\epsilon^b(\omega) = \epsilon_1^b(\omega) + i\epsilon_2^b(\omega)$, y los modelos de Drude modificado y de Lorentz [36, 38] corresponden a

$$\epsilon^f(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{1 + \Gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (1.2.27)$$

y

$$\epsilon^b(\omega) = 1 + \chi(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_j}. \quad (1.2.28)$$

La suma de ambas funciones describe el comportamiento para la constante dieléctrica experimental $\epsilon_{exp}(\omega)$

$$\epsilon_{exp}(\omega) = \epsilon^f + \epsilon^b. \quad (1.2.29)$$

Para el caso de la respuesta eléctrica de partículas nanométricas (NPs), se considera además la frecuencia de colisión de los electrones con la superficie de las NPs Γ_c , ya que la trayectoria efectiva de los electrones, l_{eff} , será menor que l_∞ . Esto se incluye con una dependencia del radio R de la NP [41, 42, 43] dado como

$$\Gamma(R) = \Gamma + \Gamma_c = \frac{1}{\tau} + \Gamma_c, \quad \Gamma_c = \frac{v_F}{R}. \quad (1.2.30)$$

La función dieléctrica de NPs, se determina de la contribución de los electrones libres ϵ_1^f y ϵ_2^f , y restarlos a los valores experimentales, para obtener la contribución de los electrones ligados

$$\epsilon^b(\omega) = \epsilon_{exp}(\omega) - \epsilon^f(\omega) \quad (1.2.31)$$

y finalmente realizar la modificación de $\Gamma \rightarrow \Gamma(R)$, en la ec. (1.2.27), es decir [44]

$$\epsilon(\omega, R) = \epsilon^f(\omega, R) + \epsilon^b(\omega) \quad (1.2.32)$$

El segundo método, es usar modelo analítico, haciendo la corrección $\Gamma \rightarrow \Gamma(R)$, con lo que se obtendría el mismo resultado.

En la Fig. 1.2.3, se muestra el modelo para diferentes tamaños de NPs de oro. A medida que se incrementa el tamaño de partícula, la curva se aproxima a la función dieléctrica del oro en bulto, mientras que al disminuir el radio de la misma, la contribución de ϵ_2 , es mayor.

1.2.5. Descripción cuántica del gas de electrones

En esta sección se revisa la formulación cuántica del gas de electrones, así como con la *estadística de Fermi-Dirac*. Sea el estado base de \mathcal{N} electrones confinados a un volumen cúbico V usando también la *aproximación de electrones independientes*.

Sea $\psi(\mathbf{r})$ la función de onda de un estado del electrón, tal que satisface la ecuación de Schrödinger con nivel de energía ξ

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = \xi \psi(\mathbf{r}) \quad (1.2.33)$$

donde m es la masa del electrón, y su solución [45]

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.2.34)$$

donde \mathbf{k} es un vector independiente de la posición, conocido como el *vector de onda*. Aplicando la condición de frontera de *Born-von Karman*

$$\begin{aligned} \psi(x + L, y, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y + L, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y, z + L) &= \psi(x, y, z) \\ L &= V^{1/3} \end{aligned}$$

CAPÍTULO 1. TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA
1.2. FUNCIÓN DIELECTRICA EN METALES

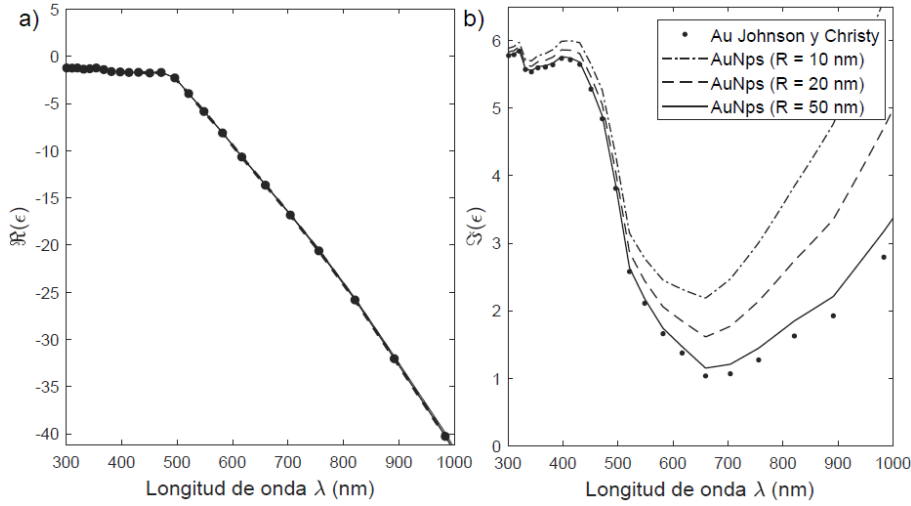


Figura 1.2.3. Función dieléctrica del oro determinada por la corrección del radio de la AuNP [44] vs datos experimentales del oro en bulto (puntos) [37]. a) Parte real y b) parte imaginaria de la función dieléctrica. A medida que se disminuye el radio de la nanopartícula se obtiene una mayor contribución de la componente imaginaria de ϵ con respecto al material en bulto.

los componentes de \mathbf{k} corresponden a

$$k^\gamma = \frac{2\pi n^\gamma}{L} \quad (1.2.35)$$

con $\gamma = x, y, z$ y n^γ enteros positivos. Además la energía se relaciona con el vector de onda mediante

$$\xi(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad |\mathbf{k}| = k. \quad (1.2.36)$$

Por lo tanto la región del k -espacio de volumen Ω contendrá [2]

$$\frac{\Omega}{(2\pi/L)^3} = \frac{\Omega V}{8\pi^3} \quad (1.2.37)$$

valores permitidos de \mathbf{k} , así que el número de valores permitidos de k por unidad de volumen es

$$\frac{V}{8\pi^3} \quad (1.2.38)$$

de esta forma, el *principio de exclusión de Pauli*, determinara la construcción del estado base del sistema de \mathcal{N} electrones. Para \mathcal{N} tendiendo a infinito, la región es una esfera de radio k_F (F de Fermi) y volumen

$$4\pi k_F^3/3. \quad (1.2.39)$$

De las ecs. (1.2.38), (1.2.39) y tomando en cuenta que por cada valor de k se tienen dos niveles de un electrón, entonces para acomodar \mathcal{N} electrones tenemos

$$\mathcal{N} = (2) \frac{k_F^3}{6\pi^2} V \quad (1.2.40)$$

y el estado base de este sistema, es formado por la ocupación de todos los niveles de cada partícula con $k < k_F$ y llevando a todos los que son mayores $k > k_F$ desocupados, con la condición

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (1.2.41)$$

CAPÍTULO 1. TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA
1.2. FUNCIÓN DIELECTRICA EN METALES

con $n = \mathcal{N}/V$. Se define la *esfera de Fermi* que contiene los estados ya ocupados de los electrones cuya superficie separa los niveles ocupados de los desocupados (*superficie de Fermi*), el momento $\hbar k_F = p_F$ de los electrones que ocupan los niveles de mayor energía (*momento de Fermi*), con *energía de Fermi* $\xi_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$ (\sim energía de una unión atómica) y con velocidad de Fermi $v_F = p_F / m$ ($\sim 10^8$ cm/seg.).

A diferencia de las moléculas, en las que se emplea la *ley de distribuciones de Maxwell-Boltzmann*, los electrones son más ligeros que las moléculas. La concentración de los electrones de valencia es 10^4 mayor que la concentración de las moléculas en un gas [45], así que la probabilidad de que un estado sea ocupado, se determina como [46]

$$n_F(k_B T(\xi(\mathbf{k}) - \mu)) = \frac{1}{e^{(\xi(\mathbf{k}) - \mu)/k_B T} + 1} \quad (1.2.42)$$

con $k_B \approx 1.38065 \times 10^{-23}$ la constante de Boltzmann con unidades de Joules/Kelvin y μ es el *potencial químico* del sistema a temperatura $T = 0$. A bajas temperaturas la ec. (1.2.42) se convierte en una función escalón, los estados debajo del potencial químico son ocupados, mientras que los que son superiores están desocupados (Fig. 1.2.4). De esta forma, otra definición para la

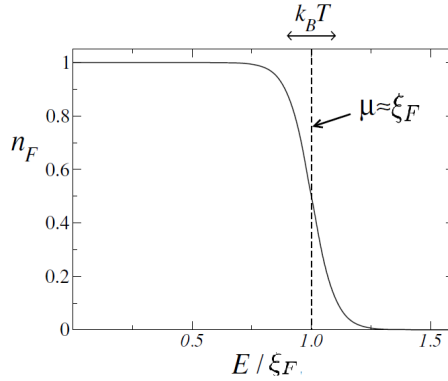


Figura 1.2.4. Distribución de Fermi para $k_B T \ll \xi_F$ [34].

energía de Fermi, es el potencial químico en $T=0$, válida para estados continuos y discretos [34]. Por lo tanto el número de electrones en el sistema es dado por [2]

$$\mathcal{N} = 2 \sum_{\mathbf{k}} n_F(k_B T(\xi(\mathbf{k}) - \mu)) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} n_F(k_B T(\xi(\mathbf{k}) - \mu)) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int^{|\mathbf{k}| < k_F} d\mathbf{k}. \quad (1.2.43)$$

La última integral es la integral sobre una esfera de radio k_F , tal que

$$\mathcal{N} = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \left(\frac{4\pi k_F^3}{3} \right) \quad (1.2.44)$$

El desarrollo realizado hasta el momento, sirve para anticipar una contribución menor de la capacidad calorífica del orden de $10^{-2} R/mol$ [45], en contraste al modelo de Drude. Aunque el desarrollo descrito en esta sección permite entender el gas de electrones de forma más fundamental, la alta densidad de cargas libres en las nanoestructuras, resulta en espacios diminutos de los niveles de energía de los electrones, comparados con $k_B T$ en temperatura ambiente [1]. Esto permite describir las nanoestructuras con la teoría clásica, pero recurriendo a las ideas vistas en esta sección para comprender el comportamiento de la nube electrónica bajo la *aproximación de electrones independientes*.

1.3. Fundamentos de plasmónica

1.3.1. Plasmones de volumen

La función dieléctrica del gas de electrones no amortiguados, ec. (1.2.10), en la dispersión genérica para ondas transversales, ec. (1.1.23) y suponiendo una respuesta local espacial, se obtiene que

$$K^2 = \varepsilon(\mathbf{K} = \mathbf{0}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} = \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right] \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (1.3.1)$$

Resolviendo para ω

$$\omega^2 = (Kc)^2 + \omega_p^2 \quad (1.3.2)$$

correspondiente a la relación de dispersión del gas de electrones. En la Fig. 1.3.1, se muestra dicha relación, para un metal genérico. Como se observa, las ondas EM transversales solo podrán propagarse por el gas de electrones si $\omega > \omega_p$, por lo tanto las ondas que se propagen en el medio tendrán una velocidad de grupo v_g dada por

$$\frac{d\omega}{dK} = \frac{1}{\sqrt{\omega_p^2 + (Kc)^2}} 2Kc^2 < c. \quad (1.3.3)$$

Además, la relación de dispersión de estas ondas se encuentra a la izquierda de la línea de luz, que es la relación de dispersión para la luz viajando en el medio dieléctrico de la interfase. Cuando

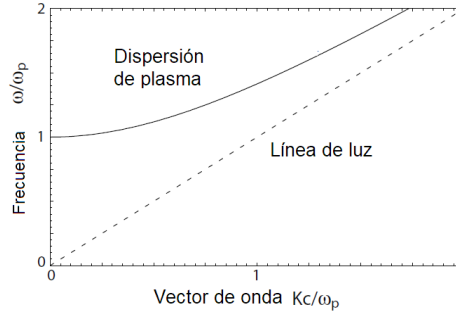


Figura 1.3.1. Relación de dispersión para: Ondas transversales propagándose en el gas de electrones (línea continua) y para la luz viajando en el medio dieléctrico de dicha interfase (línea discontinua) [1].

$\omega \rightarrow \omega_p$ en la función dieléctrica de la ec. (1.2.10), se obtiene

$$\varepsilon(\omega_p) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_p^2} = 0. \quad (1.3.4)$$

Esta frecuencia permite la excitación de *oscilaciones longitudinales colectivas*, ec. (1.1.24). De la definición de desplazamiento eléctrico $\mathbf{D} = \mathbf{0} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \rightarrow \mathbf{E} = -\mathbf{P}/\varepsilon_0$, es decir en la frecuencia de plasma, el campo eléctrico es puramente depolarizado. Consideremos las oscilaciones longitudinales colectivas del gas de electrones contra un núcleo positivo dentro de un bloque metálico delgado (Fig. 1.3.2). El desplazamiento colectivo de \mathcal{N} electrones, con masa m , en una distancia \mathbf{u} , lleva a una densidad de carga $\sigma = \pm \mathcal{N}e\mathbf{u}$ en las fronteras del volumen que encierra el gas de electrones. Generándose un campo eléctrico homogéneo dentro del volumen, $\mathbf{E} = \mathcal{N}e\mathbf{u}/\varepsilon_0$. Como consecuencia, el desplazamiento de los electrones experimenta una fuerza de restauración, $\mathcal{N}m \frac{d^2 \mathbf{u}}{dt^2} = -\mathcal{N}e\mathbf{E}$. Por lo tanto

$$\frac{d^2 \mathbf{u}}{dt^2} + \omega_p^2 \mathbf{u} = 0, \quad (1.3.5)$$

CAPÍTULO 1. TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA
1.3. FUNDAMENTOS DE PLASMÓNICA

donde ω_p es la frecuencia natural de una oscilación longitudinal colectiva del gas de electrones. Los cuantos de oscilaciones de estas cargas son conocidos como *plasmones de volumen* [1]. Por lo tanto debido a la naturaleza longitudinal, los plasmones de volumen no se acoplan a ondas EM transversales, y sólo pueden excitarse por el impacto de partículas cargadas.

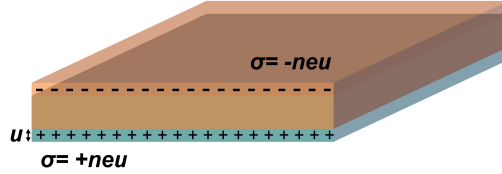


Figura 1.3.2. Oscilaciones longitudinales de los electrones de conducción de un bloque metálico delgado [1].

En la Fig. 1.3.3 se muestran las constantes ópticas (a) y la reflexión a incidencia normal (b) de un metal de Drude $\omega_p = 5.47eV$ y $\Gamma = 3.03 \cdot 10^{13}$ Hz (válido para la mayoría de los metales [1, 45]). Para ello se usan las relaciones entre el índice de refracción complejo $\hat{n}(\omega) = \eta(\omega) + i\kappa(\omega)$ y la función dieléctrica (apéndice A.3)

$$\Re(\varepsilon) = \eta^2 - \kappa^2 \quad (1.3.6)$$

$$\Im(\varepsilon) = 2\eta\kappa \quad (1.3.7)$$

$$\eta^2 = \frac{1}{2}[\Re(\varepsilon) + \sqrt{\Re(\varepsilon)^2 + \Im(\varepsilon)^2}] \quad (1.3.8)$$

$$\eta = \Im(\varepsilon)/2\kappa. \quad (1.3.9)$$

Para $\omega > \omega_p$ el metal se vuelve completamente transparente, lo cual se corrobora con la componente imaginaria de \hat{n} . Además, la componente real del índice de refracción $\eta \approx 0$ en la energía de plasma, que en términos de velocidad de fase $v_f = c/\eta$, implica una velocidad y longitud de onda infinitas, es decir que los electrones están oscilando en fase [36].

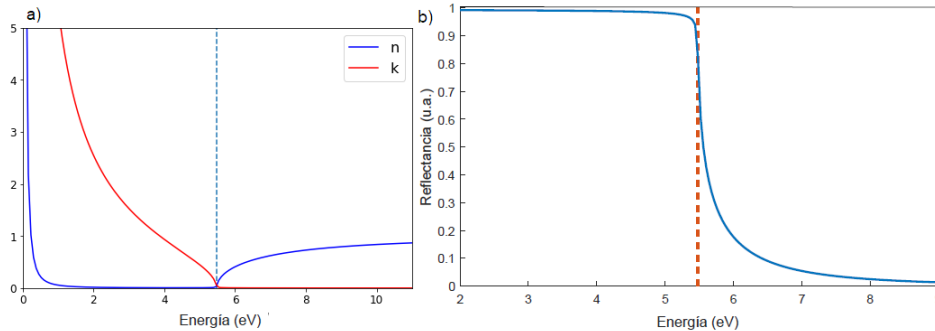


Figura 1.3.3. a) Constantes ópticas y b) reflexión a incidencia normal calculadas para un metal usando el modelo de Drude para electrones no amortiguados, ec. (1.2.7). Se observa que para energías iguales o mayores a la energía de plasma, el metal se vuelve transparente para las ondas EM incidentes, es decir la reflectancia se vuelve casi nula y la velocidad de fase infinita, lo cual significa que los electrones oscilan en fase [36].

1.3.2. Plasmones de superficie en una interfase sólido semi-infinito

Consideremos la interfase metal (ε_1)/dieléctrico (ε_2) en el que incide una onda EM *p-polarizada* en la dirección x , sin dependencia E_y , o *Modo Transversal Magnético* (TM). No se considera el caso de un onda transversal eléctrica (TE), pues con ellas no se pueden excitar los plasmones superficiales (SP) [1]. La configuración de la propagación de la onda *TM* se muestra esquemáticamente en la Fig. 1.3.4.

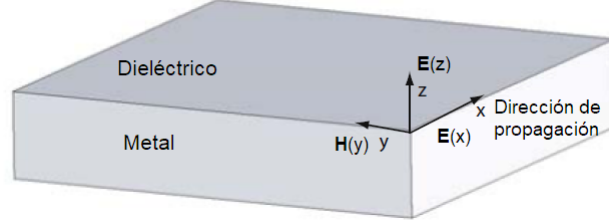


Figura 1.3.4. Propagación de los SPs en una interfase metal/dieléctrico [1].

Las expresiones de los campos \mathbf{H} y \mathbf{E} en el medio 2 y 1 son

Para la región $z > 0$:

$$\mathbf{H}_2 = (0, H_{y2}, 0)e^{i(k_{x2}x + k_{z2}z - \omega t)} \quad (1.3.10)$$

$$\mathbf{E}_2 = (E_{x2}, 0, E_{z2})e^{i(k_{x2}x + k_{z2}z - \omega t)}. \quad (1.3.11)$$

Para la región $z < 0$:

$$\mathbf{H}_1 = (0, H_{y1}, 0)e^{i(k_{x1}x - k_{z1}z - \omega t)} \quad (1.3.12)$$

$$\mathbf{E}_1 = (E_{x1}, 0, E_{z1})e^{i(k_{x1}x - k_{z1}z - \omega t)}. \quad (1.3.13)$$

$$k_x = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)^{1/2} \quad (1.3.14)$$

donde $k_x = k_{x1} = k_{x2} = \beta$, expresión válida para $\varepsilon(\omega)$ real o compleja (apéndice A.5). La componente z es

$$k_{zj} = \sqrt{\varepsilon_j \frac{\omega^2}{c^2} - \beta^2}, \quad j = 1, 2. \quad (1.3.15)$$

Cuando ω y ε_2 son reales y $\Im(\varepsilon_1) < |\Re(\varepsilon_1)|$ se obtiene un vector de propagación complejo $\beta = \beta' + i\beta''$ [3]

$$\beta' = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\Re(\varepsilon_1)\varepsilon_2}{\Re(\varepsilon_1) + \varepsilon_2} \right)^{1/2} \quad (1.3.16)$$

$$\beta'' = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\Re(\varepsilon_1)\varepsilon_2}{\Re(\varepsilon_1) + \varepsilon_2} \right)^{3/2} \frac{\Im(\varepsilon_1)}{2(\Re(\varepsilon_1))^2}. \quad (1.3.17)$$

Para que $\beta' \in \Re$ se debe cumplir que

$$\left(\frac{\Re(\varepsilon_1)\varepsilon_2}{\Re(\varepsilon_1) + \varepsilon_2} \right) > 0 \rightarrow \Re(\varepsilon_1)\varepsilon_2 > \Re(\varepsilon_1) + \varepsilon_2 \quad (1.3.18)$$

siendo que $\Re(\varepsilon_1) < 0$ para metales con $\omega < \omega_p$, por lo tanto $|\Re(\varepsilon_1)| > \varepsilon_2$. Por otra parte, β'' determina la absorción interna, que es despreciable cuando $|\Re(\varepsilon_1)| \gg \varepsilon_2$.

Casos:

1. Para un *amortiguamiento despreciable*, la función dieléctrica es puramente real,

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}.$$

La relación de dispersión generada se muestra en la Fig. 1.3.5. Se observa que dicha curva (línea continua color gris) se aproxima a la línea de luz $\sqrt{\varepsilon_2} \omega/c$ (recta color negro), para valores pequeños de β , correspondiente a frecuencias bajas (infrarrojo medio o inferior) pero permanece mayor que $\sqrt{\varepsilon_2} \omega/c$, por lo tanto los SPs no se pueden transformar en luz en esta región, motivo por el cual estos SPs son conocidos como *SPs no radiativos*.

Cuando β se hace muy grande, o $\varepsilon_1 \rightarrow -\varepsilon_2$,

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{1 + \varepsilon_2}$$

es decir, la frecuencia de los SPs se aproxima a la *frecuencia de plasmón superficial* ω_{sp} , por ende la velocidad de grupo $v_g \rightarrow 0$, así que el modo adquiere un carácter electrostático. Debido a la naturaleza ligada, las excitaciones de los SPs se encuentran a la derecha de sus respectivas líneas de luz. El vector de onda de los SPs es mayor que el de las ondas de luz (viajando en el dieléctrico de la interfase) con la misma energía, $\hbar\omega$, es decir, no pueden ser excitadas por luz directa. En la Fig. 1.3.5 se presenta la zona de *semi-radiación* (línea color negro) correspondiente a la parte imaginaria β y los *modos de radiación*, los cuales se obtienen para $\omega > \omega_p$.

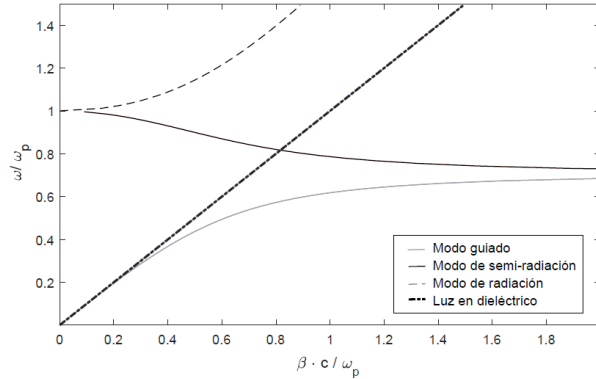


Figura 1.3.5. Relación de dispersión del gas de electrones en interfase metal y aire con amortiguamiento despreciable. La frecuencia de plasma del metal se tomó como $\omega_p = 5.47$ eV. La línea negra continua, representa la relación de dispersión de un SPs propagándose en dicha interfase, esta línea se divide en tres regiones: de $\omega \rightarrow \omega_p^2/\sqrt{1 + \varepsilon_2}$ (línea gris continua) correspondiente a los *modos guiados*, $\omega \rightarrow \omega_p^2/\sqrt{1 + \varepsilon_2}$ (línea negra continua) correspondiente a los *modos de semi-radiación* y $\omega \rightarrow 3\omega_p/2$ (línea negra discontinua) correspondiente a los *modos de radiación*. La recta (punto-línea), representa la relación de dispersión para la luz viajando en el medio dieléctrico. En una región de ω , la constante de propagación es puramente imaginaria (línea negra discontinua).

2. Cuando se tiene *amortiguamiento por transiciones interbanda*, la función dieléctrica es compleja. En la Fig 1.3.6 se simulan las interfaces: oro/aire, oro/sílice y plata/aire, plata/sílice, con sus respectivas líneas de luz. La función dieléctrica correspondiente se tomó de lo reportado en la literatura [37].

La componente imaginaria del vector de onda de los SPs indica atenuación durante la propagación. Entonces, la máxima *longitud de propagación*, definida como la distancia en la dirección de propagación del modo SP a la cual su energía decae en un factor $1/e$, está dada por

$$L = \frac{1}{2 \cdot \Im(\beta)} \tag{1.3.19}$$

CAPÍTULO 1. TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA
1.3. FUNDAMENTOS DE PLASMÓNICA

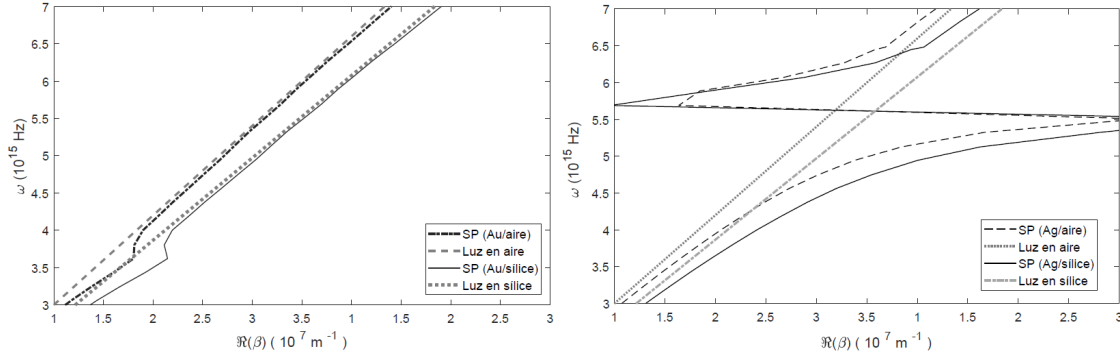


Figura 1.3.6. Relación de dispersión de los SPs (curva continua) en diferentes interfases, junto con la relación de dispersión de la luz en el medio dieléctrico de la interfase (línea discontinua). a) interfase aire/oro (curvas y rectas color negro) y sílice/oro (curvas y rectas color gris) y b) interfase aire/plata (curvas y rectas color negro) y sílice/plata (curvas y rectas color gris). Los datos de la función dieléctrica del oro y plata se tomaron de la literatura [37].

por ejemplo, en el régimen UV-visible $L \sim 1 - 100 \mu\text{m}$ para una interfase oro/agua. En la Fig. 1.3.7, se muestra el cambio de L de un SP propagándose sobre una interfase metal/dieléctrico, en función de la longitud de onda.

Por otra parte, ya que $k_{zi}, i = 1, 2$ son imaginarios para metales realistas, la amplitud del campo de los SPs decrece exponencialmente de forma normal a la superficie. Esta *longitud de penetración*, definida como la longitud a la cual el campo decae en un factor $1/e$, se calcula mediante

$$z_i = \frac{1}{|k_{zi}|} \quad (1.3.20)$$

con $i = 1, 2$. En el medio dieléctrico

$$z_2 = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{\Re(\varepsilon_1) + \varepsilon_2}{\varepsilon_2^2} \right)^{1/2} \quad (1.3.21)$$

mientras que para el metal

$$z_1 = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{\Re(\varepsilon_1) + \varepsilon_2}{(\Re(\varepsilon_1))^2} \right)^{1/2}. \quad (1.3.22)$$

Para el oro, usando $\lambda = 600 \text{ nm}$ se obtiene una longitud de penetración en el dieléctrico de 280 nm y en el oro 31 nm. En el caso ideal de un metal perfecto, la función dieléctrica se puede considerar infinita, y la longitud de penetración será cero. En la Fig. 1.3.8 se muestra la longitud de penetración z_i , de un SP en el metal (a) y en el dieléctrico (b) como función de la longitud de onda.

El comportamiento simplificado de los campos EM en una interfase metal (plasma)/dieléctrico, se aprecia en la Fig. 1.3.9 (a), donde se muestra la oscilación colectiva debido al desplazamiento de las cargas en la superficie, así mismo se muestra que la onda EM resultante es TM, tal que el campo magnético \mathbf{H}_y es perpendicular al plano de incidencia xz . En la Fig. 1.3.9 (b) se presenta la dependencia exponencial o evanescente de la componente z del campo eléctrico de los SP, mostrando un máximo en la interfase y decayendo de forma más rápida en el metal debido a los procesos de disipación de energía (por ejemplo, transiciones interbanda). Se puede consultar una imagen más precisa de la propagación de un SP obtenida por un *microscopio de efecto de tunelamiento de fotones* (PSTM) [47]. Dawson et. al., corroboraron la naturaleza evanescente de los SPs, además de hacer una medición del campo producido con y sin película metálica delgada, empleando un microscopio de efecto de tunelamiento de fotones (PSTM) [47].

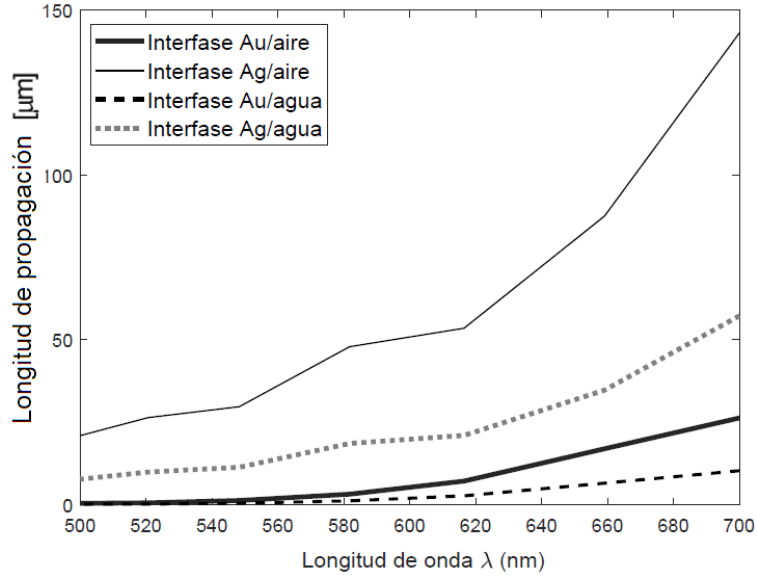


Figura 1.3.7. Longitud de propagación de un SP viajando en la interfase formada por un dieléctrico ($\eta_d = 1$, $\eta_d = 1.333$) y un metal (Au,Ag) calculado en función de la longitud de onda [37].

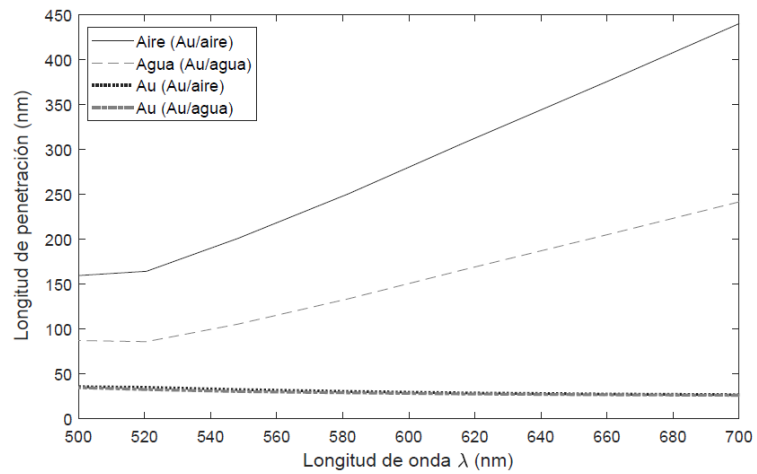


Figura 1.3.8. Longitud de penetración z_i de un SP en el metal y en el dieléctrico como función de la longitud de onda para una interfase oro/dieléctrico ($\eta = 1$, $\eta = 1.333$) tomando los datos experimentales para el oro [37].

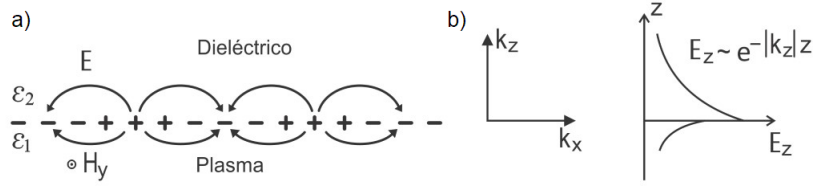


Figura 1.3.9. a) Cargas y campos EM de los SPs propagándose en la interfase metal(plasma)/dieléctrico en la dirección x , los campos EM son del TM tal que el campo \mathbf{H}_y es perpendicular al plano de incidencia (plano xz). b) Dependencia exponencial de E_z en dirección perpendicular a la interfase, se aprecia un decaimiento mayor en el metal debido a los procesos de disipación de energía [3].

1.3.3. Plasmones de superficie en un sistema multicapas

Sean dos interfases (Fig. 1.3.10) formadas por una capa delgada metálica (I) flanqueada por dos medios dieléctricos (II y III). Cada interfase permite la propagación de SPs, sin embargo, si la separación entre los dos dieléctricos $2a$, es menor que la longitud de penetración en el metal z_i (ec. 1.3.20), los SPs de cada interfase pueden interactuar y dar lugar a modos acoplados [48]. Tomando como referencia los resultados de la sección anterior, nos enfocaremos en campos EM

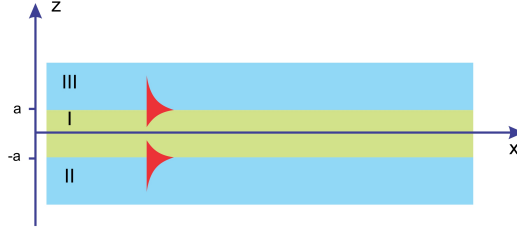


Figura 1.3.10. Sistema de tres capas. I es la región con medio metálico, II y III son las regiones con medios dieléctricos.

de polarización TM o p, donde el campo eléctrico \mathbf{E} es paralelo y \mathbf{H} perpendicular al plano de incidencia respectivamente, además de no oscilar en el eje z .

Para la región del dieléctrico (III), con $z > a$

$$H_y = A e^{ik_x x - k_{z3} z} \quad (1.3.23)$$

$$E_x = i \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_3} A k_{z3} e^{ik_x x - k_{z3} z} \quad (1.3.24)$$

$$E_z = -\frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_3} A k_x e^{ik_x x - k_{z3} z} \quad (1.3.25)$$

Para el dieléctrico (II), con $z < -a$

$$H_y = B e^{ik_x x + k_{z2} z} \quad (1.3.26)$$

$$E_x = -iB \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_2} k_{z2} e^{ik_x x + k_{z2} z} \quad (1.3.27)$$

$$E_z = -\frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_2} B k_x e^{ik_x x + k_{z2} z}. \quad (1.3.28)$$

CAPÍTULO 1. TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA
1.3. FUNDAMENTOS DE PLASMÓNICA

La contribución de los modos en la película metálica delgada en la parte superior como en la parte inferior, $-a < z < a$, dan como resultado

$$H_y = C e^{ik_x x + k_{z1} z} + D e^{ik_x x - k_{z1} z} \quad (1.3.29)$$

$$E_x = -iC \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} k_{z1} e^{ik_x x + k_{z1} z} + iD \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} k_{z1} e^{ik_x x - k_{z1} z} \quad (1.3.30)$$

$$E_x = C \frac{k_x}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} e^{ik_x x + k_{z1} z} + D \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} k_x e^{ik_x x - k_{z1} z}. \quad (1.3.31)$$

Los requerimientos de continuidad para los campos H_y y E_x en $z = a, -a$, llevan a un sistema acoplado de 4 ecuaciones. Además de que H_y debe satisfacer la ecuación de onda para los modos TM en las 3 regiones distintas, mediante

$$k_{z,i}^2 = \beta^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_i. \quad (1.3.32)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones lineales dado por las ecs. (1.3.23) a (1.3.31) y usando la ec. (1.3.31) tenemos que [1]

$$e^{-4k_{z1} a} = \frac{k_{z1}/\varepsilon_1 + k_{z2}/\varepsilon_2}{k_{z1}/\varepsilon_1 - k_{z2}/\varepsilon_2} \frac{k_{z1}/\varepsilon_1 + k_{z3}/\varepsilon_3}{k_{z1}/\varepsilon_1 - k_{z3}/\varepsilon_3} \quad (1.3.33)$$

la cual es consistente con los resultados de la sección anterior cuando se hace infinito el espesor de la película metálica $a \rightarrow \infty$, por ende se obtienen las relaciones de dispersión para una interfase metal/dieléctrico (A.5.20). Al tener una película metálica con espesor comparada a z_i surgen propiedades más complejas en sus constantes de propagación y las distribuciones del campo eléctrico. Existen dos posibilidades para esta *guía de onda*, la primera es que los medios dieléctricos tengan la misma constante dieléctrica, $\varepsilon_2 = \varepsilon_3$, la relación de dispersión se divide en 2 ecuaciones, una describe vectores simétricos ($E_x(z)$ es par, $H_y(z)$ y $E_z(z)$ son impares), mientras que la otra describe vectores asimétricos ($E_x(z)$ es impar, $H_y(z)$ y $E_z(z)$ son pares), cabe resaltar que para cualquier espesor de la película delgada (I), existen 2 SPs acoplados [48]. La segunda posibilidad es que los medios dieléctricos tengan distintas constantes dieléctricas $\varepsilon_2 \neq \varepsilon_3$. Por lo general se denomina *modo de índice inferior* (MII) al modo excitado en la interfase del metal y la capa de índice de refracción más bajo. El modo excitado en la interfase del metal y la capa de alto índice de refracción se denomina *modo de índice superior* (MIS). Es importante resaltar como cambia el comportamiento de los campos EM al variar el espesor de la película. Por ejemplo, el *índice efectivo* η_{eff} definido como

$$\eta_{eff} = \frac{c}{\omega} \Re(\beta)$$

disminuye para el modo simétrico al disminuir el espesor de la película, hasta desaparecer, mientras que para los modos asimétricos, η_{eff} aumenta al disminuir el espesor de la película metálica [49]. Un comportamiento similar sucede para el modo de atenuación, definido como (unidades de b en dB/cm si β , se encuentra en cm^{-1})

$$b = \frac{0.2}{Ln(10)} \Im(\beta).$$

Para un espesor crítico (*corte de modo*), el modo simétrico deja de existir como modo guiado [48, 49]. Un esquema simplificado de la propagación de los dos modos en esta configuración, se muestra en la Fig. 1.3.11 donde se representa la amplitud de la onda en el eje z , para un modo simétrico $\beta_s = k_{x,s}$ (SSP) o asimétrico $\beta_a = k_{x,a}$ (ASP). Aunque existen dos modos en una configuración asimétrica de 3 capas (dieléctrico/metal/dieléctrico), el vector de onda dentro del medio con índice inferior (MII) se aproxima lo suficiente al vector de onda generado en dicha interfase (Fig. 1.3.12). Se observan las componentes del vector k_x variando el espesor $2a$, los valores

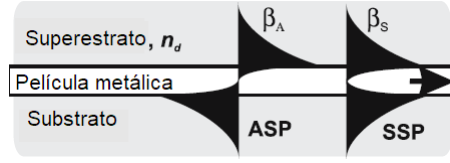


Figura 1.3.11. Plasmones superficiales simétrico (SSP) y antisimétrico (ASP) en una guía de onda dieléctrico/metal/dieléctrico [48].

del vector k_x calculado para una sola interfase formada por oro y el medio dieléctrico de menor índice de refracción (d1) y por oro y el medio dieléctrico de mayor índice de refracción (d2). De esta última figura, se justifica el hecho de aproximar el vector de onda en el medio MII con la ec. (1.3.14) para espesores adecuados. En el espesor de corte, la componente imaginaria de k_x es mínima, garantizando la mayor transferencia de energía, por tal motivo se le conoce también como espesor óptimo [50].

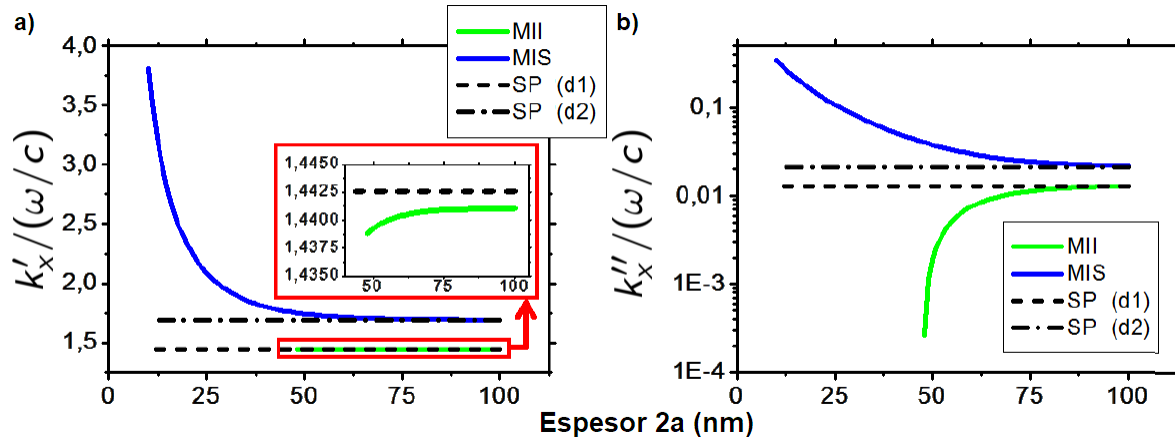


Figura 1.3.12. Componente real (a) e imaginaria (b) del vector k_x generado en una capa metálica de oro de espesor $2a$ y estructura asimétrica. Las líneas discontinuas representan los valores de k_x asociados a una única interfase formada por oro y el medio dieléctrico de menor índice de refracción (d1) y por oro y el medio dieléctrico de mayor índice de refracción (d2) [50].

1.3.4. Plasmones de Superficie Localizados

Hemos revisado en las secciones anteriores que los SPs son ondas EM dispersivas acopladas al gas de electrones, propagándose en una interfase metal/dieléctrico. Los *Plasmones de Superficie Localizados* son excitaciones de los electrones de conducción de nano-estructuras metálicas que no se propagan acopladas al campo eléctrico [1].

Estos modos surgen desarrollando el problema de dispersión de una pequeña partícula esférica conductora (NP) en un campo eléctrico oscilante. La superficie de esta partícula efectúa una fuerza efectiva restauradora de los electrones de conducción, lo que produce una resonancia, llevando a una amplificación del campo eléctrico tanto dentro como fuera (zona de campo cercano). Esta resonancia es conocida como *plasmón de superficie localizado* (LSP), Apéndice (A.6) y [51].

De la ecuación de onda escalar en coordenadas esféricas

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} + k^2 \Phi = 0 \quad (1.3.34)$$

CAPÍTULO 1. TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA
1.3. FUNDAMENTOS DE PLASMÓNICA

cuyas soluciones asintóticas cuando $r \rightarrow \infty$ son (ver apéndice A.8),

$$\mathbf{M}_{pmn} = \nabla \times (\mathbf{r}\Phi_{pmn}) \quad (1.3.35)$$

$$\mathbf{N}_{pmn} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}_{pmn}}{k} \quad (1.3.36)$$

el subíndice p, en Φ_{pmn} , representa la paridad (par $p = e$, impar $p = o$), de acuerdo a

$$\Phi_{emn} = \cos(m\phi)P_n^m(\cos\theta)z_n(kr) \quad (1.3.37)$$

$$\Phi_{omn} = \sin(m\phi)P_n^m(\cos\theta)z_n(kr) \quad (1.3.38)$$

donde z_n es cualquiera de las cuatro *funciones de Bessel*: j_n , y_n esféricas o $h_n^{(1)}$, $h_n^{(2)}$ de tercer tipo (o funciones de Hankel), P_n^m son los *Polinomios asociados de Legendre* de grado n y orden m ($n = m, m + 1, \dots$, Fig. A.8.1, apéndice A.8).

Entonces, los campos eléctricos incidentes, internos y dispersados pueden escribirse como

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_i &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=m}^{\infty} (B_{emn}\mathbf{M}_{emn} + B_{omn}\mathbf{M}_{omn} + A_{emn}\mathbf{M}_{emn} + A_{omn}\mathbf{M}_{omn}) \\ &= E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - i\mathbf{N}_{e1n}^{(1)}) \end{aligned} \quad (1.3.39)$$

donde $\mathbf{M}_{o1n}^{(1)}$ representa los vectores armónicos esféricos para los cuales la dependencia radial esta dada por j_n [13].

En la práctica es común usar los coeficientes de dispersión, los cuales afectan la magnitud de los campos dispersados, e internos a la esfera. Por lo tanto se relacionan con medidas ópticas como la absorción y dispersión. Así mismo, bajo ciertas consideraciones es posible deducir la concentración molar de las NPs. Estos coeficientes se obtienen al aplicar condiciones a la frontera en el radio de la esfera $r = a$ y están dados por (ver apéndice A.8)

$$a_n = \frac{\mu m^2 j_n(mx)[xj_n(x)]' - \mu_1 j_n(x)[mxj_n(mx)]'}{\mu m^2 j_n(mx)[xh_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x)[mxj_n(mx)]'} \quad (1.3.40)$$

$$b_n = \frac{\mu_1 j_n(mx)[xj_n(x)]' - \mu j_n(x)[mxj_n(mx)]'}{\mu_1 j_n(mx)[xh_n^{(1)}(x)]' - \mu h_n^{(1)}(x)[mxj_n(mx)]'} \quad (1.3.41)$$

$$c_n = \frac{\mu_1 j_n(x)[xh_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x)[xj_n(mx)]'}{\mu_1 j_n(mx)[xh_n^{(1)}(x)]' - \mu h_n^{(1)}(x)[mxj_n(mx)]'} \quad (1.3.42)$$

$$d_n = \frac{\mu_1 mj_n(x)[xh_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 mh_n^{(1)}(x)[xj_n(mx)]'}{\mu m^2 j_n(mx)[xh_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x)[mxj_n(mx)]'} \quad (1.3.43)$$

donde $x = ka = 2\pi\sqrt{\varepsilon_d}a/\lambda$, con ε_d el índice del medio dieléctrico que rodea la esfera, m es el índice de refracción relativo dado por $m = \sqrt{\varepsilon_m(\lambda)}/\sqrt{\varepsilon_d}$, donde $\sqrt{\varepsilon_m(\lambda)}$ es el índice de refracción de la esfera metálica, el signo de prima indica diferenciación con respecto al argumento en paréntesis y $h_n^{(1)}(x)$ representa una onda esférica saliente

$$h_n^{(1)}(kr) \sim (-1)^n \frac{e^{ikr}}{ikr} \quad kr \gg n^2. \quad (1.3.44)$$

Mediante éstas ecuaciones es posible calcular los coeficientes con exactitud, hasta el término n , para que la serie converja [13]

$$x + 4x^{1/3} + 2. \quad (1.3.45)$$

CAPÍTULO 1. TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA
1.3. FUNDAMENTOS DE PLASMÓNICA

Tabla 1.1. Primeros dos términos de un total de $n = 7$, para los 4 coeficientes relacionados con los factores de extinción.

Coeficiente	$n = 1$	$n = 2$
a_n	$0.2306 - 0.2511i$	$0.0055 - 0.0354i$
b_n	$0.0627 + 0.1507i$	$0.0159 + 0.0262i$
c_n	$-0.6837 + 0.0128i$	$-0.3569 + 0.2199i$
d_n	$-1.1264 + 0.0093i$	$0.2135 + 0.1212i$

Las eficiencias Q_i (o factores de eficiencia) para la interacción con una esfera dispersora de radio $r = a$, son las secciones transversales normalizadas a la sección transversal de la partícula πa^2 ,

$$Q_i = \frac{C_i}{\pi a^2}$$

donde i puede representar: extinción, absorción o dispersión. Finalmente, se tiene la relación

$$Q_{ext} = Q_{sca} + Q_{abs} \quad (1.3.46)$$

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (1.3.47)$$

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)\Re(a_n + b_n) \quad (1.3.48)$$

De las ecs. (1.3.46) a (1.3.48) la absorbancia, A (sec. 4.2) es posible obtener la concentración molar c de las NPs esféricas mediante [52]

$$c = 4Ln(10) \frac{A}{N_A \pi a^2 Q_{ext} l} \quad (1.3.49)$$

con a el radio de las NPs, N_A el número de Avogadro, l es la longitud del camino del espectrofotómetro [53].

1.3.5. Cálculos computacionales usando la teoría de Mie

El procedimiento para calcular la ec. (1.3.47) y (1.3.48) se realiza en 3 etapas.

1. Determinación de los coeficientes a_n y b_n , mediante `mieabcd` de MATLAB [54], 2. Determinar C_i para cada valor de $\varepsilon_m(\lambda_i)$, de acuerdo a ec. (1.3.45) y 3. repetir para todos los posibles valores de $\varepsilon_m(\lambda_i)$ para diferentes longitudes de onda con los que se cuente. La función dieléctrica debe estar corregida para tamaños nanométricos (sec. 1.2.4). El diagrama de flujo del programa empleado se presenta en la Fig. 1.3.13 (a) mientras en la Fig. 1.3.13 (b) corresponde a la determinación de las eficiencias Q_i . Los códigos de los programas se encuentran el apéndice B.

Considerando como ejemplo $m = 5 + 0.4i$ se obtiene una matriz de tamaño $6 \times 2 \times 2$, con los valores de los coeficientes para cada valor de $n = 1$ hasta $n = 6$. En la tabla 1.1, se muestran los coeficientes obtenidos para los primeros $n = 1, 2$ términos en la sumatoria, de un total de 7 términos para cada coeficiente. La determinación de las eficiencias para partículas esféricas de oro, tanto con valores experimentales de la función dieléctrica del oro en bulto [37] como para partículas nanométricas de radios 20 y 40 nm (sec. 1.2.4) y $\eta = 1.333$ para el agua, no muestra diferencia

CAPÍTULO 1. TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA
1.3. FUNDAMENTOS DE PLASMÓNICA

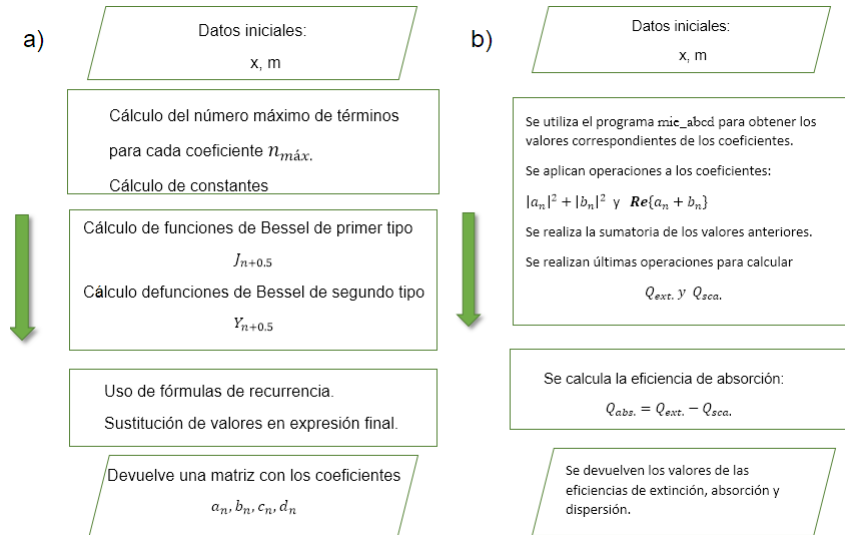


Figura 1.3.13. a) Diagrama de flujo para cálculo de coeficientes a_n, b_n, c_n, d_n y b) diagrama de flujo para cálculo de eficiencias Q_i

significativa cuando se considera la corrección nanométrica para radios pequeños (Fig. 1.3.14). Se observa que los máximos ocurren en $\lambda 524$ nm y amplitudes de absorbancia distintos: Al aplicarse la corrección nanométrica es menor en la región $\lambda 480 - 550$ nm que la curva calculada sin aplicar la corrección nanométrica, debido a la corrección por el amortiguamiento de superficie dada por la ec. (1.2.30), despreciable para radios mayores de 50 nm [55]. Para radios mayores (no se muestra) existen curvas distintas en forma y en el máximo [55, 56]. En el caso de una AuNP esférica de radio $a = 20$ nm con función dieléctrica corregida nanométricamente, variando el índice de refracción del medio anfotrión ($\eta = 1, 1.1, 1.333, 1.336$), el espectro se corre al rojo dado que un medio más denso se presentará mayor polarización. Se observa que un cambio de índice de refracción $\delta\eta_d = 0.336$ provoca un cambio en la longitud de onda del modo LSP $\delta\lambda_{spr} = 33$, lo cual sugiere su uso en sensado. Usando $n = 100$ términos para el cálculo del espectro de absorción, se obtiene el mismo

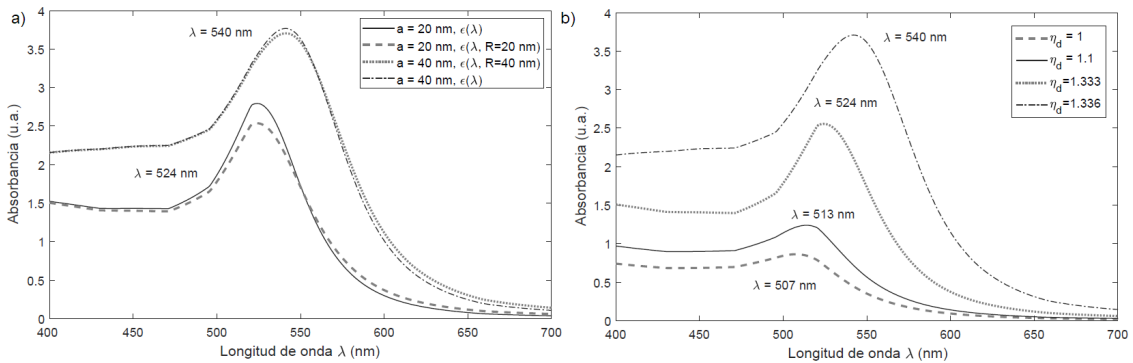


Figura 1.3.14. a) Modelación empleando la teoría de Mie y usando la corrección nanométrica para AuNPs con radio $a = 20$ nm (línea negra continua) y $a = 40$ nm (línea-punto), comparado con el cálculo sin realizar la corrección nanométrica. b) Espectro de absorbancia para una AuNP variando el índice de refracción del medio anfotrión η_d . En ambas gráficas se indica la longitud de onda λ en que cada curva alcanza su valor máximo.

CAPÍTULO 1. TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA

1.3. FUNDAMENTOS DE PLASMÓNICA

resultado usando la aproximación de Bohren como se observa en la Fig. 1.3.15. Además se muestra el espectro obtenido para un número de términos máximos, para los cuales ya no se obtiene el espectro completo, $n = 123$ (a) y $n = 135$ (b), esto debido a que los coeficientes dependen de las funciones esféricas de Bessel, las cuales se atenúan para grandes valores de n .

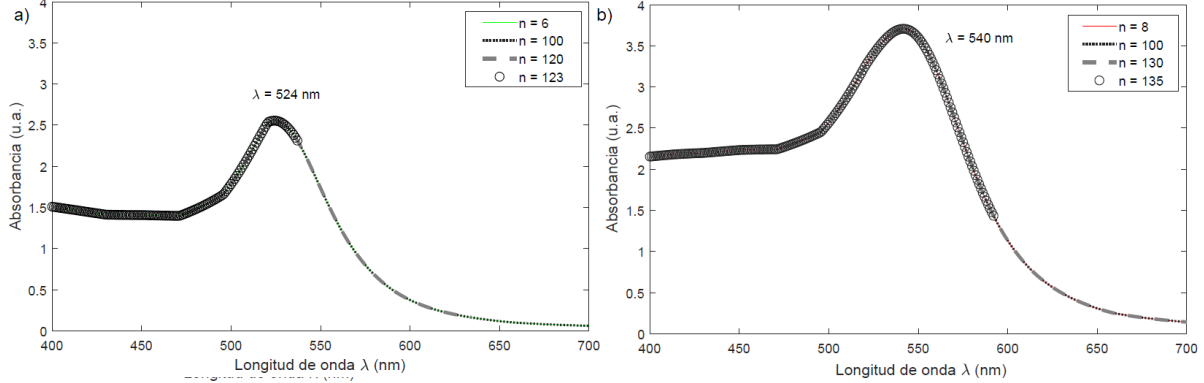


Figura 1.3.15. Simulación del espectro de absorción obtenido para AuNP esférica de radio a) $a = 20$ nm y b) $a = 40$ nm, con diferentes cantidades de términos empleados para cada coeficiente. En ambos casos la función dieléctrica fue corregida para AuNPs tomando el radio correspondiente.

1.3.6. Aproximación electrostática

Al aproximar la teoría de Mie hasta términos de orden x^4 , se obtienen los mismos resultados que se obtienen por medio de la aproximación electrostática o *aproximación cuasiestática* (QSA). Para la cual se considera una esfera de radio a con constante dieléctrica ϵ_m , en un medio dieléctrico con constante ϵ_d por el cual pasa un campo eléctrico uniforme, ver Fig. 1.3.16 (a), que a distancias grandes r comparadas con el radio de la esfera a , es dirigido sobre el eje z , con magnitud E . Tanto dentro como fuera de la esfera no hay cargas libres. El problema se simplifica a resolver la ecuación de Laplace con las condiciones de frontera adecuadas [51]. El campo eléctrico dentro de la esfera tiene magnitud

$$E_{in} = \frac{3\epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} E. \quad (1.3.50)$$

Por su parte, fuera de la esfera, el campo es equivalente al campo aplicado E más el campo de un dipolo en el origen, con momento dipolar

$$p = 4\pi \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} \epsilon_d a^3 E \quad (1.3.51)$$

orientado en la dirección del campo aplicado, por lo tanto el campo aplicado induce un momento dipolar proporcional al campo. La facilidad con la que una esfera es polarizada, puede ser especificada por la polarizabilidad α , para este caso dada por

$$\alpha = 4\pi \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} a^3 \quad (1.3.52)$$

por otra parte, el momento dipolar es la integral de volumen de la polarización \mathbf{P} ($\mathbf{P} = d\mathbf{p}/dV$) recordando que la polarización esta dada por

$$\mathbf{P} = 3 \left[\frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} \right] \mathbf{E} \quad (1.3.53)$$

donde se uso la ec. 1.3.50. Por otra parte, la *densidad superficial de carga de polarización* , $\sigma_p = (\mathbf{P} \cdot \mathbf{n}) = (\mathbf{P} \cdot \mathbf{r})/r$, da como resultado

$$\sigma_p = \frac{3\varepsilon_d}{4\pi} \left[\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} \right] E \cos \theta \quad (1.3.54)$$

En la Fig. 1.3.16 (b) se esquematiza la carga de polarización, la cual permite entender más adelante la influencia de partículas cercanas (sec. 1.4.3) y los efectos del sustrato (sec. 1.4.4) .

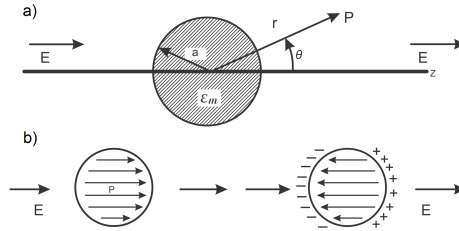


Figura 1.3.16. Esquematización de una esfera homogénea e isotrópica dentro de un medio arbitrario en el que existe un campo eléctrico uniforme y constante en el tiempo.

Por lo tanto una esfera en un campo electrostático es equivalente a un dipolo ideal. Al considerar que este dipolo es irradiado por una onda polarizada uniforme, este oscila con la frecuencia del campo aplicado ω , por lo tanto el dipolo irradia un campo eléctrico \mathbf{E}_s , en un medio dieléctrico, ε_d y omitiendo la dependencia temporal, dado por [51] (ver apéndice A.7)

$$\mathbf{E}_s = \frac{e^{ikr}}{-ikr} \frac{(ik^3)}{4\pi\varepsilon_d} (\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{p}) \quad (1.3.55)$$

generado en la zona de lejana, $a \ll \lambda \ll r$. Aplicando las definiciones de la razón de la energía dispersada y absorbida se obtienen las amplitudes de dispersión y finalmente se obtienen las secciones transversales de extinción y dispersión [13]

$$C_{ext} = k\Im(\alpha) \quad (1.3.56)$$

$$C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2, \quad (1.3.57)$$

expresiones equivalentes a las formuladas en la teoría de Mie, hasta términos de orden x^4 y con la condición $|m|x \ll 1$. La diferencia entre realizar el desarrollo de C_i con la teoría de Mie [12], o bien con QSA, es que la primera permite la incorporación de mayores modos multipolares, descritos por \mathbf{N}_n y \mathbf{M}_n , lo que permite un entendimiento físico del fenómeno de dispersión, por ejemplo en geometrías más complicadas, como esferoides, cubos o estrellas aparecen mayores modos multipolares en el espectro de extinción [56], también con la teoría de Mie es posible dibujar las líneas de campo eléctrico en una superficie esférica imaginaria que rodea la partícula, los cuales son proporcionales a los modos multipolares [12], estas líneas son similares a las producidas por dipolos o cuadrupolos oscilantes, lo cual también se encuentra en la aproximación QSA, es decir describen el mismo fenómeno físico, una discusión extensa sobre estos patrones se puede encontrar en [12, 13].

1.3.7. QSA para partículas esferoidales

El caso más general de una partícula con superficie suave y con con semi-ejes $a > b > c$, se aprecia en la Fig. 1.3.17. El sistema que modela los elipsoides obedece la relación [57]

$$\frac{x^2}{a^2 + \xi} + \frac{y^2}{b^2 + \xi} + \frac{z^2}{c^2 + \xi} = 1 \quad (1.3.58)$$

con $\xi = \text{cte.}$, las constantes a , b y c son los parámetros que describen a los elipsoides e hiperboloides, sujetos a las condiciones

$$a^2 > \zeta > b^2 > \eta > c^2 > \xi \quad (1.3.59)$$

Las coordenadas elipsoidales (ξ, η, ζ) determinan 8 puntos simétricamente localizados en cada uno de los octantes, las ecuaciones de transformación son [57]

$$x^2 = \frac{(a^2 + \xi)(a^2 + \eta)(a^2 + \zeta)}{(a^2 - b^2)(a^2 - c^2)} \quad (1.3.60)$$

$$y^2 = \frac{(b^2 + \xi)(b^2 + \eta)(b^2 + \zeta)}{(a^2 - b^2)(c^2 - b^2)} \quad (1.3.61)$$

$$z^2 = \frac{(c^2 + \xi)(c^2 + \eta)(c^2 + \zeta)}{(a^2 - c^2)(b^2 - c^2)}. \quad (1.3.62)$$

Considerando un campo electrostático paralelo al eje z , en un elipsoide homogéneo, el potencial cumple lo siguiente

$$\Phi(x, y, z) = \Phi(-x, y, z) = \Phi(x, -y, z) = \Phi(-x, -y, z) \quad (1.3.63)$$

$$\Phi(x, y, -z) = \Phi(-x, y, -z) = \Phi(x, -y, -z) = \Phi(-x, -y, -z) \quad (1.3.64)$$

donde x, y, z son positivos. Por lo tanto, sólo debemos considerar el potencial en dos octantes. El potencial y sus derivadas con respecto a z deben cumplir condiciones de continuidad en el plano $z = 0$. Para x, y, z , positivos, el potencial externo se escribe como

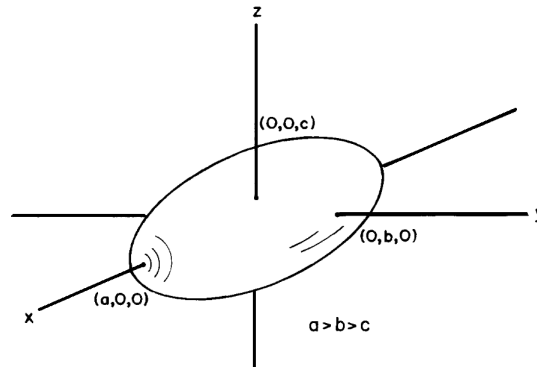


Figura 1.3.17. Esquema de partícula elipsoidal, el eje mayor del elipsoide se encuentra sobre el eje x [13].

$$\Phi = -E \left[\frac{(c^2 - \xi)(\eta - c^2)(\zeta - c^2)}{(a^2 - c^2)(b^2 - c^2)} \right]^{1/2}. \quad (1.3.65)$$

CAPÍTULO 1. TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA
1.3. FUNDAMENTOS DE PLASMÓNICA

Dentro de la partícula tendremos un potencial Φ_1 , mientras que fuera tendremos un potencial Φ_2 , que es la superposición de Φ y el potencial perturbado por la partícula Φ_p . A distancias suficientemente grandes podemos ignorar este último potencial. Aplicando las condiciones a la frontera a dichos potenciales, se obtiene

$$\Phi_1(0, \eta, \zeta) = \Phi(0, \eta, \zeta) + \Phi_p(0, \eta, \zeta). \quad (1.3.66)$$

Una vez establecidas las condiciones físicas adecuadas, el siguiente paso es desarrollar la ecuación de Laplace en coordenadas elipsoidales, posteriormente se realiza una aproximación basada en las soluciones que se obtuvieron para la esfera y por último se utiliza el método de variación de parámetros para obtener dos soluciones linealmente independientes [58]. Entonces, los potenciales dentro y fuera de la partícula son (apéndice A.10)

$$\Phi_1 = \frac{\Phi}{1 + \frac{L_3(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)}{\varepsilon_m}} \quad (1.3.67)$$

$$\Phi_p = \Phi \frac{\frac{abc}{2} \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m} \int_{\xi}^{\infty} \frac{dq}{(c^2 + q)f(q)}}{1 + \frac{L_z(\varepsilon_d - \varepsilon_m)}{\varepsilon_m}} \quad (1.3.68)$$

donde ε_m es la función dieléctrica del esferoide y ε_d del medio dieléctrico que lo rodea, el factor geométrico L_z se calcula como

$$L_z = \frac{abc}{2} \int_0^{\infty} \frac{dq}{(c^2 + q)f(q)} \quad (1.3.69)$$

1.3.8. Aproximación a distancias suficientemente grandes

Para $r^2 \gg a^2$, la integral de la ec. (1.3.68), puede aproximarse como

$$\int_{\xi}^{\infty} \frac{dq}{q^{5/2}} = \frac{2}{3} \xi^{-3/2} \quad \xi \approx r^2 \gg a^2. \quad (1.3.70)$$

De la ec. (1.3.65)

$$\left[\frac{(c^2 - \xi)(\eta - c^2)(\zeta - c^2)}{(a^2 - c^2)(b^2 - c^2)} \right]^{1/2} \simeq \xi^{1/2},$$

por lo tanto Φ_p es, aproximadamente

$$\Phi_p \sim \frac{E \cos\theta}{r^2} \frac{\frac{abc}{3} \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_d}}{1 + \frac{L_z(\varepsilon_m - \varepsilon_d)}{\varepsilon_d}}, \quad r \gg a. \quad (1.3.71)$$

El potencial electrostático debido a un dipolo puntual, obedece (apéndice A.6)

$$\Phi = \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\varepsilon_d r^2} \quad (1.3.72)$$

con ε_d la constante dieléctrica del medio en que se encuentra el dipolo, por lo tanto, despejando para \mathbf{p} y usando la ec. (1.3.71) se obtiene

$$\mathbf{p} = 4\pi\varepsilon_m abc \frac{\varepsilon_d - \varepsilon_m}{3\varepsilon_d + 3L_3(\varepsilon_m - \varepsilon_d)} \mathbf{E}. \quad (1.3.73)$$

Comparando con la ec.(1.3.51), la polarizabilidad α de un elipsoide producida por un campo paralelo a uno al eje z es

$$\alpha^z = 4\pi abc \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{3\varepsilon_d + 3L_z(\varepsilon_m - \varepsilon_d)}. \quad (1.3.74)$$

Al hacer el desarrollo consideró que el campo eléctrico para ser paralelo al eje z , pero hay invarianza bajo rotaciones, entonces para cualquier eje

$$\alpha^\gamma = 4\pi abc \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{3\varepsilon_d + 3L_\gamma(\varepsilon_m - \varepsilon_d)} \quad (1.3.75)$$

con $\gamma = x, y, z$, tal que la polarizabilidad para los ejes x y y es

$$L_x = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(a^2 + q)f(q)} \quad (1.3.76)$$

$$L_y = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(b^2 + q)f(q)} \quad (1.3.77)$$

1.3.9. Esferoides prolatos

Un esferoide prolato es generado al rotar una elipse alrededor de su eje mayor, con $b = c$ (ver Fig. 1.3.17)

$$L_x = \frac{1 - e^2}{e^2} \left(-1 + \frac{1}{2e} \operatorname{Ln} \frac{1 + e}{1 - e} \right) \quad (1.3.78)$$

donde e , es la excentricidad dada por

$$e^2 = 1 - \frac{b^2}{a^2} \quad (1.3.79)$$

y

$$L_x + L_y + L_z = 1 \quad (1.3.80)$$

1.3.10. Cálculo de absorbancia para esferoides prolatos

Suponiendo una colección aleatoria de partículas esferoidales, las secciones transversales promedio $\langle C_i \rangle$ son independientes de la polarización del haz incidente, y se calculan como [13]

$$\langle C_{abs} \rangle = \frac{2\pi}{\lambda} \Im \left(\frac{1}{3} \sum_\gamma \alpha^\gamma \right) \quad (1.3.81)$$

donde $\gamma = x, y, z$, o [59, 60]

$$\frac{C_{ext}}{NV} = \frac{2\pi\varepsilon_d^{3/2}}{3\lambda} \sum_\gamma \frac{\Im(\varepsilon_m)/L_\gamma^2}{(\Re(\varepsilon_m) + \frac{1 - L_\gamma\varepsilon_d}{L_\gamma})^2 + [\Im(\varepsilon_m)]^2} \quad (1.3.82)$$

donde C_{ext} es el coeficiente de extinción dado en la ec. (1.3.48), N es el número de partículas, con un volumen individual V , $\gamma = x, y, z$, $\varepsilon_m(\lambda)$ es la función dieléctrica de las partículas esferoidales, mientras que ε_d es la constante dieléctrica del medio anfitrión en que se encuentran las partículas. En el caso especial de que las partículas sean esferoides prolatos, entonces L_γ se calcula mediante las ecs. de la sec. 1.3.9. Por otra parte, $\varepsilon_m(\lambda)$ debe estar corregida para partículas nanométricas [44] $\varepsilon_m(\lambda) \rightarrow \varepsilon_m(\lambda, a)$ con a el radio de la nanopartícula, sec. 1.2.4. En la Fig. 1.3.18, se muestra la absorbancia para una relación de aspecto $RA = 3$ ($RA = a/b$) y una constante dieléctrica del medio que rodea al elipsoide de $\varepsilon_d = 1.77$ o $\eta = 1.333$ (Agua). Las líneas discontinuas corresponden a los valores de λ para los cuales se excitan los modos LSP *Longitudinal* y *Transversal*, el primero

CAPÍTULO 1. TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA
1.3. FUNDAMENTOS DE PLASMÓNICA

asociado con las oscilaciones de los electrones sobre la dirección del semi-eje mayor (a) y el segundo a las oscilaciones de los electrones sobre la dirección transversal del semi-eje menor (b, c). La Fig. 1.3.19 muestra los espectros de absorbanza para AuNRs variando a) la función dieléctrica del medio ε_d ($\varepsilon_{Au}(\lambda, a = 20)$ nm y RA=2.5 fijos) y b) la relación de aspecto, $\varepsilon_{Au}(\lambda, a)$ y $\varepsilon_d = 1.77$ fijos. Para esferoides muy alargados, el cociente $b/a \rightarrow 0$, por lo tanto $L_x \approx 0$ y $L_y = L_z \simeq 1/2$, entonces la ec.(1.3.82) puede ser calculada como

$$\frac{C_{ext}}{NV} = \frac{2\pi\varepsilon_d^{3/2}}{3\lambda} \left[\frac{\Im(\varepsilon_m)}{\varepsilon_d^2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\varepsilon_2}{(\Re(\varepsilon_m) + \varepsilon_d)^2 + \Im(\varepsilon_m)^2} \right] \quad (1.3.83)$$

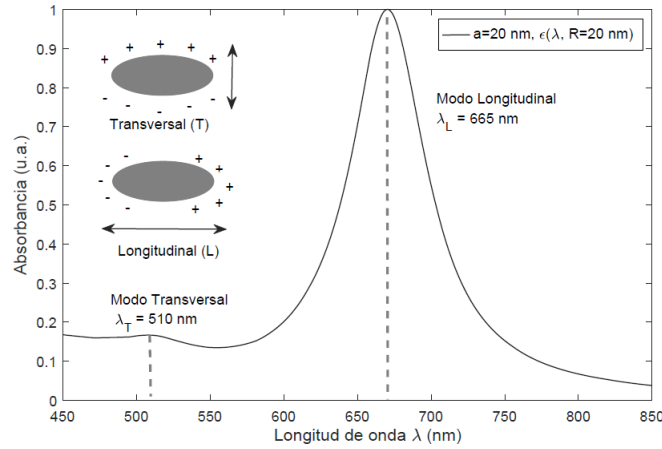


Figura 1.3.18. Espectro de absorbanza para esferoide con RA =3 (normalizado) en agua, usando la ec. (1.3.82) con la función dieléctrica corregida para AuNPs con radio $a = 10$ nm.

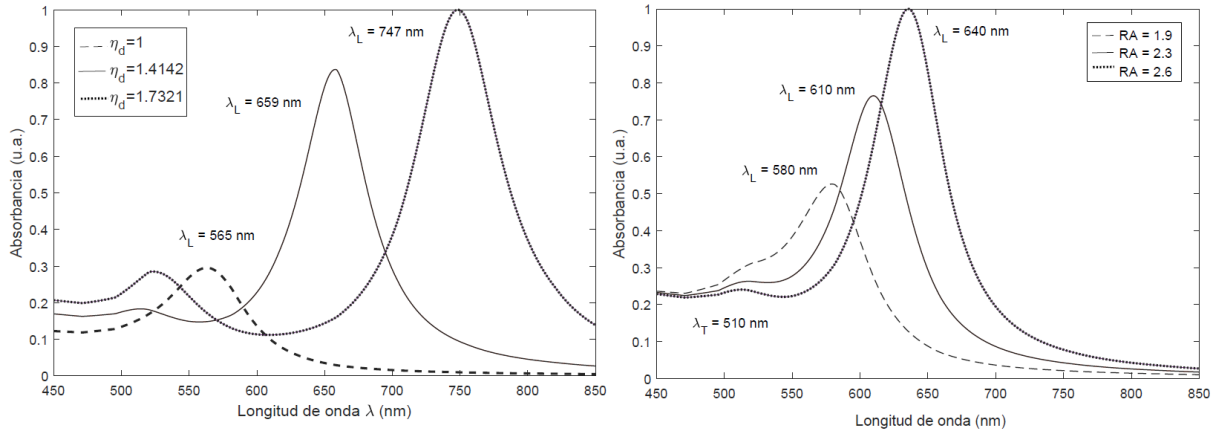


Figura 1.3.19. Espectro de absorbanza para AuNRs variando a) la función dieléctrica del medio ε_d ($\varepsilon_{Au}(\lambda, a = 20)$ nm y RA = 2.5 fijos) y b) la relación de aspecto, $\varepsilon_{Au}(\lambda, a)$ y $\varepsilon_d = 1.77$ fijos.

La *polarizabilidad* es una medida de que tan fácil la carga dentro de una AuNP puede ser desplazada por un campo eléctrico, debido a este desplazamiento se crea un momento dipolar, el cual depende de la polarizabilidad [61]. Cuando se cambia la geometría se obtienen diferentes condiciones para

alcanzar el valor máximo de $|\alpha|$. La condición de resonancia para la polarizabilidad de un esferoide prolato (máximo valor de $|\alpha|$) es

$$\Re(\varepsilon_m(\omega)) \approx -\frac{1 - L_\gamma}{L_\gamma} \varepsilon_d, \quad (1.3.84)$$

mientras que para una esfera $a = b = c$, por lo tanto $L_x = L_y = L_z = 1/3$ y usando la ec. (1.3.84), tenemos

$$\Re(\varepsilon_m) \approx -2\varepsilon_d \quad (1.3.85)$$

conocida como la *condición de Fröhlich* para la resonancia LSP [13]. En la Fig. 1.3.20, se muestra $|\alpha^\gamma|$ para un AuNR (cuando el campo se aplica longitudinal y transversalmente) y para una AuNP esférica. El volumen V utilizado para normalizar es el mismo para ambos, y la $RA = 1.04$ para el AuNR. Para RA de aspecto mayores se obtiene un aumento significativo en la magnitud de la polarizabilidad para el AuNR. La función dieléctrica del medio se tomó como $\varepsilon_d = 1.776$ (agua), mientras que para las AuNPs se utilizó la corrección nanométrica tomando los valores experimentales de Johnson y Christy (1972) [37]. En la misma figura se observa que el valor de $|\alpha^\gamma|$ para una AuNP esférica se presenta entre las polarizabilidades del AuNR cuando se aplica el campo eléctrico \mathbf{E} de forma longitudinal y transversal, debido a que los factores geométricos cumplen: $L_{Long} < L_{Esf} < L_{Tran}$, donde L_{Long} y L_{Tran} son los factores geométricos para el AuNR cuando el campo eléctrico se aplica de forma longitudinal y transversal respectivamente y L_{Esf} para la AuNP esférica. Cuando el campo eléctrico \mathbf{E} se aplica de forma longitudinal, se observa que la condición de resonancia se alcanza en una energía menor que la requerida para una AuNP esférica.

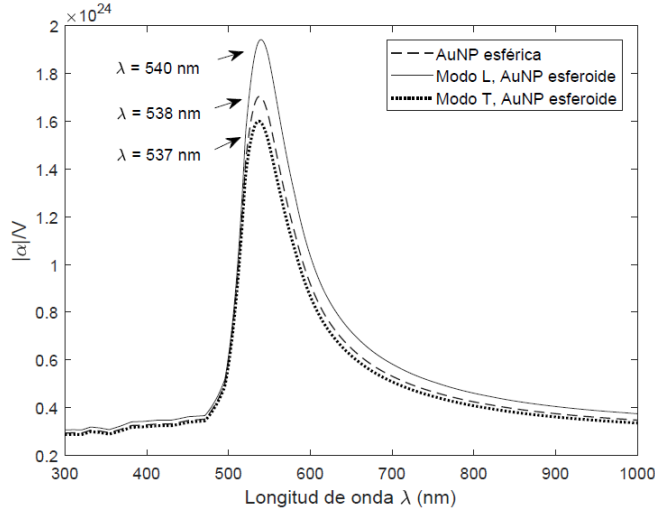


Figura 1.3.20. Magnitud de la polarizabilidad α para una AuNP esférica (línea discontinua) y una AuNP con geometría esferoidal ($RA = 1.04$) cuando el campo se aplica de forma longitudinal (línea continua) y transversal (línea punteada) usando el planteamiento QSA. El cálculo se realizó tomando en cuenta el mismo volumen para las AuNPs de $V = 4\pi(20 \text{ nm})^3/3$.

1.3.11. Esferas y esferoides cubiertos

Un modelo más realista para los AuNRs es aquel que introduce una capa externa a ellos, dependiendo de la aplicación buscada. Para ello se definen cantidades del elipsoide interno con función dieléctrica ε_1 con semiejes a_1, b_1, c_1 ; mientras que ε_2 es la función dieléctrica del segundo elipsoide

CAPÍTULO 1. TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA
1.4. TEORÍAS DEL MEDIO EFECTIVO PARA MATERIALES ISOTRÓPICOS

con sus respectivos semiejes a_2, b_2, c_2 . Este último elipsoide siente la interacción con un medio externo, con constante dieléctrica ε_d . Como en el caso del elipsoide sin capa externa, nuevamente $\xi = 0$ representa la ecuación de la superficie del elipsoide interno, mientras que $\xi + t$ es la superficie del elipsoide externo, por lo tanto la relación entre las superficies viene dado por $a_1^2 + t = a_2^2$, $b_1^2 + t = b_2^2$, $c_1^2 + t = c_2^2$. El potencial del campo aplicado, Φ , se toma nuevamente paralelo al eje z , con una expresión similar al potencial de la ec. (1.3.65), sólo cambiando $a, b, c \rightarrow a_1, b_1, c_1$, y definiendo un potencial Φ_1 al interior de los esferoides y Φ_2 fuera de los esferoides. Este último toma una combinación de las dos soluciones linealmente independientes de la ecuación diferencial ordinaria que depende de ξ . Por último, se considera un potencial en el medio que rodea a los elipsoides que es la suma del potencial del campo aplicado Φ y el potencial perturbado Φ_p . Al aplicar las mismas condiciones a la frontera en las superficies de los dos esferoides, se obtiene [13]

$$\alpha^z = \frac{V \left\{ (\varepsilon_2 - \varepsilon_d) \left[\varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(L_z^{(1)} - fL_z^{(2)}) \right] + f\varepsilon_2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \right\}}{\left[\varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(L_z^{(1)} - fL_z^{(2)}) \right] \left[\varepsilon_d + (\varepsilon_2 - \varepsilon_d)L_z^{(2)} \right] + fL_z^{(2)}\varepsilon_2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \quad (1.3.86)$$

donde $V = 4\pi a_2 b_2 c_2 / 3$ es el volumen de toda la partícula, mientras que la fracción del volumen de la partícula ocupado por el elipsoide interno es $f = a_1 b_1 c_1 / a_2 b_2 c_2$. Los índices superiores en los factores geométricos L se refieren a si el cálculo es para el elipsoide interior (1) o el exterior (2). Para una esfera los factores geométricos cumplen $L_\gamma^{(1)} = L_\gamma^{(2)} = 1/3$, con $\gamma = x, y, z$, por lo tanto la polarizabilidad es

$$\alpha = 4\pi a_2^3 \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_d)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) + f(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_d + 2\varepsilon_2)}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_d)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) + f(2\varepsilon_2 - 2\varepsilon_d)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \quad (1.3.87)$$

Estudios sobre esferas con interior dieléctrico y cubierta metálica (nanoshell) [20, 21, 62] han demostrado que al disminuir el espesor de la capa metálica (20 nm a 5 nm) y manteniendo el radio interior del dieléctrico fijo, el pico de absorbancia se desplaza al infrarojo en un rango de 300 nm; mientras que al invertir las capas, el cambio de la longitud de onda de resonancia sólo varía hasta 20 nm. Por otra parte, los AuNRs cubiertos con una capa dieléctrica, causan un corrimiento al infrarojo cercano, de forma similar al corrimiento producido cuando se modifica el medio dieléctrico en AuNRs sin cubierta, ver Fig. 1.3.19.

1.4. Teorías del medio efectivo para materiales isotrópicos

En medios densos, las moléculas que los conforman son cercanas tal que su polarización genera un campo interno \mathbf{E}_i individual, adicional al campo eléctrico macroscópico \mathbf{E} del material en bulto. Para cada \mathbf{E}_i se considera una esfera que rodea a la molécula. Fuera de la esfera considérese un campo lejano \mathbf{E}_2 , mientras que dentro se forma un arreglo de dipolos constantes alineados en la misma dirección \mathbf{E}_1 , tal que $\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2$. Sean $\mathbf{r}_{lmn} = (al, am, an)$, con $l, m, n \in \mathbb{Z}$, las coordenadas de cada dipolo dentro de la red. Para considerar las $l \times m \times n$ contribuciones al campo eléctrico generado por un dipolo (ver, apéndice apéndice A.6), tenemos que

$$\mathbf{E}_1 = \sum_{lmn} \frac{3(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}_{lmn})\mathbf{r}_{lmn} - r_{lmn}^2 \mathbf{p}}{r_{lmn}^5} \quad (1.4.1)$$

donde \mathbf{p} es el momento dipolar de la molécula en dicho punto. Para la componente x del campo

$$E_{1x} = \sum_{l,m,n} \frac{3(l^2 p_x + lm p_y + ln p_z) - (l^2 + m^2 + n^2)p_x}{a^3(l^2 + m^2 + n^2)^{5/2}} = 0 \quad (1.4.2)$$

resultado válido para las otras componentes, es decir las contribuciones de dipolos cercanos en un arreglo periódico cúbico desaparecen al ser sumadas en el centro, en materiales amorfos, como

CAPÍTULO 1. TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA
1.4. TEORÍAS DEL MEDIO EFECTIVO PARA MATERIALES ISOTRÓPICOS

vidrio, fluidos y gases [63]

Para el campo generado por las partículas distantes, el campo resultante en el centro es paralelo al vector de polarización \mathbf{P} . Al realizar la integral sobre toda la superficie de la esfera se obtiene

$$\mathbf{E}_2 = \frac{4\pi\mathbf{P}}{3} \quad (1.4.3)$$

donde \mathbf{P} es el mismo dado por la ec. (1.3.53) calculado en la sec. 1.3.6, ya que el campo eléctrico \mathbf{E}_1 se anula, entonces \mathbf{E}_2 es el único campo eléctrico interno adicional al campo macroscópico \mathbf{E} . Del vector de polarización [51]

$$\mathbf{P} = N\langle\mathbf{p}_{mol}\rangle \quad (1.4.4)$$

donde $\langle\mathbf{p}_{mol}\rangle$ es el momento dipolar promedio de las moléculas y N es el número de moléculas por unidad de volumen ($\mathbf{P} = d\mathbf{p}/dV$) el cual es aproximadamente proporcional al campo eléctrico actuando en la molécula, por la polarizabilidad molecular α , entonces

$$\langle\mathbf{p}_{mol}\rangle = \alpha(\mathbf{E} + \mathbf{E}_i) \quad (1.4.5)$$

Siendo α constante para un amplio rango de campos [51]. De las ecs. (1.4.3), (1.4.4) y (1.4.5)

$$\mathbf{P} = N\alpha\left(\mathbf{E} + \frac{4\pi}{3}\mathbf{P}\right). \quad (1.4.6)$$

De la susceptibilidad eléctrica χ , ec. (1.1.15), se encuentra la relación entre un parámetro macroscópico χ y uno microscópico α

$$\chi = \frac{N\alpha}{1 - \frac{4\pi N\alpha}{3}} \quad (1.4.7)$$

donde $\varepsilon = 1 + \chi$, ec. (1.1.16), por lo tanto

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\right) \quad (1.4.8)$$

que es la ecuación de *Clausius-Mossotti*. Para una sustancia, $(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)$ es proporcional a la densidad de la sustancia [51]. Para frecuencias ópticas se cumple $\varepsilon = \eta^2$ por lo que la ec. (1.4.8) es ahora la relación *Lorentz-lorenz* [64]. La expresión (1.4.8) sólo considera las interacciones dipolares, en medios muy diluidos [65].

1.4.1. Teoría dieléctrica heterogénea

Una aproximación microscópica de un material heterogéneo puede idealmente ser tratado como una mezcla de constituyentes de diferentes polarizabilidades, por ejemplo asignando diferentes polarizabilidades, α_a y α_b , en puntos aleatorios de la retícula cúbica, además suponiendo que como en el caso anterior las contribuciones de los dipolos cercanos desaparecen entonces la ec. (1.4.6) de la sección anterior se escribe como

$$\mathbf{P} = (N_a\alpha_a + N_b\alpha_b)\left(\frac{4\pi\mathbf{P}}{3} + \mathbf{E}\right) \quad (1.4.9)$$

donde N_i representan la densidad de puntos a y b. La función dieléctrica de la mezcla puede ser calculada como antes

$$\frac{\varepsilon_{eff} - 1}{\varepsilon_{eff} + 2} = \frac{4\pi}{3}(N_a\alpha_a + N_b\alpha_b) \quad (1.4.10)$$

con ε_{eff} la función dieléctrica efectiva de la mezcla, la cual es conveniente reescribir en términos de las funciones dieléctricas ε_a y ε_b , es decir [66]

$$\frac{\varepsilon_{eff} - 1}{\varepsilon_{eff} + 2} = f_a \frac{\varepsilon_a - 1}{\varepsilon_a + 2} + f_b \frac{\varepsilon_b - 1}{\varepsilon_b + 2} \quad (1.4.11)$$

CAPÍTULO 1. TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA
1.4. TEORÍAS DEL MEDIO EFECTIVO PARA MATERIALES ISOTRÓPICOS

donde f_i representa la fracción de llenado de la fase i

$$f_i = \frac{N_i}{\sum_j N_j}, \quad \sum_i f_i = 1 \quad (1.4.12)$$

la ec. (1.4.11) es la expresión *Lorentz-Lorenz para el medio efectivo*, la cual puede ser generalizada a medios que contengan más de dos fases, otra generalización es incluir interacciones intermoleculares para describir mezclas muy densas.

Usualmente los materiales heterogéneos consisten de regiones microscópicas pequeñas comparadas con la longitud de onda de la luz, pero lo suficientemente grandes para poseer su propia función dieléctrica, en este caso la derivación previa debe modificarse, aunque la solución de promedio permanece válida. Supongáse una inclusión esférica con función dieléctrica ε_a y radio r_a , incrustada en un medio de función dieléctrica ε_b . La solución microscópica para un campo aplicado \mathbf{E} uniforme a grandes distancias es [51]

$$\mathbf{E}_{in}(\mathbf{r}) = \frac{3\varepsilon_b}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_b} \mathbf{E}, \quad r < r_a \quad (1.4.13)$$

$$\mathbf{E}_{out} = \mathbf{E} + \frac{3(\mathbf{p}_a \cdot \hat{\mathbf{r}})\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{p}_a}{r^3} \quad r > r_a \quad (1.4.14)$$

y

$$\mathbf{p}_a = \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_b}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_b} r_a^3 \mathbf{E} \quad (1.4.15)$$

Usando la relación $\mathbf{D} = \varepsilon_i \mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}_i$, donde \mathbf{P}_i cambia si r esta en la región a o b y realizando el promedio de volumen, se obtiene [66]

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_b}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_b} = f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_b}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_b} \quad (1.4.16)$$

donde $f_a = (4\pi/3)r_a^3/V$ es la fracción de llenado por la fase a y V es el volumen total del sistema. La ec. (1.4.16) es la expresión del *medio efectivo de Maxwell Garnett* (MG) [67], expresión particular de una formulación que se verá en seguida. Garnett obtuvo expresiones para las constantes ópticas de un medio (aire, agua, vapor o vacío) compuesto con NPs metálicas, también ha sido usada la formulación MG para incluir una dependencia de la geometría y además dar explicaciones al color del cristal de oro rubí. La teoría MG ha sido ampliamente usada, por ejemplo en la respuesta óptica de películas homogéneas de Au@SiO₂, prediciendo la posición del SP de la película [68], así mismo es posible incluir factores geométricos, mejorando la predicción de la respuesta óptica [69], por otra parte las expresiones MG son restringidas por el factor de llenado, pues materiales densos comenzaran a presentar interacciones no dipolares, debido a que las inclusiones pueden estar en contacto a partir de un factor de llenado $f = \pi/6 \simeq 0.523$ [70, 71]. Las ecuaciones (1.4.8) y (1.4.16) tienen la forma general

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_h}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_h} = f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_h}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_h} + f_b \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_h}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_h} \quad (1.4.17)$$

donde ε_h es la constante dieléctrica del medio anfitrión, si $\varepsilon_h = 1$ se obtiene la ec. (1.4.11) y si $\varepsilon_h = \varepsilon_b$ se obtiene la ec. (1.4.16). Los valores resultantes para ε_{eff} son diferentes para las dos elecciones, Bruggeman resolvió este dilema al proponer que ninguna de las dos fases tenga preferencia, más bien que las inclusiones se consideren incrustadas en el medio efectivo mismo, esto es equivalente a elegir $\varepsilon_{eff} = \varepsilon_h$ esto lleva a la *expresión de Bruggeman* [72]

$$0 = f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_a - 2\varepsilon_{eff}} + f_b \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_{eff}} \quad (1.4.18)$$

expresión que es útil para describir mezclas uniformes de dos materiales diferentes. Es muy importante resaltar la importancia de las microestructuras en teorías del medio efectivo, por ejemplo la

microestructura promedio, esta presente en (1.4.17) mediante las fracciones de volumen, pero los detalles de la microestructura han entrado en las expresiones derivadas de forma implícita, gracias a la suposición de las inclusiones esféricas y no interactuantes, supuestos difíciles de cumplir en materiales heterogéneos [66], además de su forma aleatoria y compleja. Por ejemplo la forma determina que tan efectivamente ellas serán visibles para el campo. Esto es fácil de pensar por ejemplo en una esfera conductora inmersa en un medio dieléctrico, como se ilustra en la Fig. 1.4.1, al aplicar un campo, la alta conductividad genera una carga en su superficie, si ignoramos estos efectos y calculamos ϵ_{eff} promediando la función dieléctrica del medio anfitrión y la esfera incrustada, pesados acorde a la fracción de llenado, las contribuciones de ϵ_{eff} serán sobrestimadas.

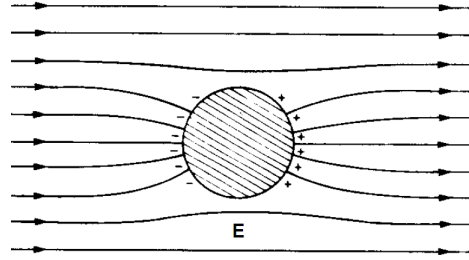


Figura 1.4.1. Efecto de pantalla de una esfera metálica en un medio dieléctrico bajo un campo eléctrico \mathbf{E} uniforme aplicado [66].

1.4.2. Efectos retardados

La utilidad del modelo QSA presentado en la sec. 1.3.6, se observa cuando incluimos las correcciones de perturbación para efectos electrodinámicos del orden $1/\lambda^3$. Esto permite extender el tratamiento electrostático a partículas con tamaños de hasta 10% de la longitud de onda de la luz incidente [73], este tratamiento electrostático corregido es conocido como la *aproximación de onda larga modificada* (MLWA). Recordemos que la formulación QSA proporciona la relación entre el campo eléctrico incidente \mathbf{E} y el dipolo inducido \mathbf{p} , así que la corrección electrodinámica consiste en introducir un término radiativo [73] (término que causa una depolarización [74]) en la ec. (1.3.53), es decir

$$\mathbf{P} = \alpha [\mathbf{E} + \mathbf{E}_{rad}] \quad (1.4.19)$$

donde \mathbf{E}_{rad} es un campo eléctrico de depolarización generado por la materia polarizada que rodea al medio, el cual puede ser encontrado asignando un momento dipolar a cada elemento de volumen, calculando el campo dipolar retardado $d\mathbf{E}_{rad}$ generado por $d\mathbf{p}(\mathbf{r})$ en el centro y posteriormente integrando sobre el volumen de la esfera [74]. La expresión para este campo radiativo es

$$\mathbf{E}_{rad} = \frac{2}{3}ik^3\mathbf{P} + \frac{k^2}{a}\mathbf{P} \quad (1.4.20)$$

donde el primer término describe la *amortiguación radiativa* proveniente de la emisión espontánea de radiación por el dipolo inducido (pérdidas radiativas) esta radiación crece con el tamaño de la partícula, su principal efecto es reducir la intensidad del modo LSP, esto causa un espectro de absorción amplio y asimétrico en el modo LSP. El segundo término introduce el efecto de la depolarización de la radiación sobre la superficie de la partícula, debido a la relación finita de tamaño de la partícula y la longitud de onda de la luz incidente, el principal efecto de esta depolarización es un corrimiento hacia el rojo el modo LSP longitudinal al incrementar el tamaño de la partícula [73, 74, 75]. Al sustituir (1.4.20) en la corrección electrodinámica y resolviendo para \mathbf{P} , se obtiene

$$\mathbf{P} = \frac{\alpha}{1 - \frac{\alpha}{4\pi} \left(\frac{k^2}{a} + \frac{2}{3}ik^3 \right)} \mathbf{E} \quad (1.4.21)$$

CAPÍTULO 1. TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA
1.4. TEORÍAS DEL MEDIO EFECTIVO PARA MATERIALES ISOTRÓPICOS

esta última relación define la polarizabilidad α_{MLWA} , de la esfera con la corrección MLWA, por otra parte Zeman y Schatz [76], desarrollan expansiones electrodinámicas y corrigen la polarizabilidad para esferoides prolatos, obteniendo expresiones similares a α_{MLWA} , pero diferentes para cada eje del esferoide

$$\alpha_{MLWA}^{\gamma} = \frac{\alpha^{\gamma}}{1 - \frac{\alpha^{\gamma}}{4\pi} \left(\frac{k^2}{a_i} + \frac{2}{3} ik^3 \right)} \quad (1.4.22)$$

con α^{γ} dado por la ec. (1.3.75). Al realizar el cálculo del coeficiente de extinción para esferas con la ec. (1.4.22), se observan similitudes en tamaños pequeños de partículas, sin embargo para AuNPs con un radio de 100 nm se observa una diferencia en las contribuciones al coeficiente de extinción C_{ext} , pues al introducir la corrección MLWA, la contribución al espectro es principalmente a la dispersión, con una contribución menor del proceso de absorción [73]. En el caso de los AuNRs el espectro muestra corrimiento al rojo al aumentar su RA, ver Fig. 1.3.19 (b), pero ahora el espectro de extinción es más preciso, incluso tanto como el espectro obtenido por la *aproximación dipolar discreta* DDA, un método más preciso para calcular la respuesta óptica de partículas con diversas formas, que estudiamos de forma breve en la sección 1.5.4. Sin embargo para QSA y MLWA se cumple que el espectro de extinción en partículas pequeñas esta dominado por procesos de absorción mientras que para partículas más grandes esta dominado por procesos de dispersión.

1.4.3. Efectos de partículas cercanas

Experimentalmente se han encontrado cambios al rojo o al azul del modo LSP, dependiendo de la polarización de la luz incidente con respecto al eje de separación que une dos NPs del mismo tamaño y misma forma generadas por *Litografía de haz de electrones* (EBL) [77]. Para describir esta interacción se puede utilizar el modelo QSA, si es que las partículas no son muy próximas a otras, tratándolas como 2 dipolos que interactúan. Cuando el campo externo \mathbf{E} , es orientado paralelo al eje que las une como se muestra en la Fig. 1.4.2 (a), el campo inducido \mathbf{E}_{ind} en la partícula cercana es paralelo a la carga de polarización y actúa en contra de las fuerzas restauradoras, por lo tanto el modo LSP presenta un corrimiento al rojo, esto puede pensarse como si se uniera un resorte entre ambas partículas. Si el campo es perpendicular al eje que las une, \mathbf{E}_{ind} reduce la fuerza del campo aplicado, pues apunta en dirección contraria, es decir aumentan las fuerzas de restauración, por lo tanto el modo LSP tiene un corrimiento al azul, esto se puede imaginar como si añadieramos dos resorte a los extremos como se aprecia en la Fig. 1.4.2 (b). La aproximación dipolar funciona de forma aproximada, aunque algunos métodos (que no se abordaran en esta tesis) pueden ofrecer mayor precisión en el estudio de interacción entre partículas, por ejemplo Kottman y Martin [78] describieron los datos experimentales espectroscópicos de Rechberger et. al., basándose en el método de elementos finitos [79], prediciendo los corrimientos del modo LSP con bastante exactitud excepto por la aparición de modos mayores. Este tipo de sistemas pueden ser extendidos para formar una larga cadena de NPs, es decir una guía de onda con tamaño menor a la longitud de onda incidente, la luz es transmitida por el acoplamiento electrodinámico entre NPs, la idea fue estudiada por Quinten [80] usando la teoría generalizada de Mie, después fue desarrollada experimentalmente por Maier [16] con NPs fabricadas por (EBL) acomodadas en una cadena con diferentes espaciados, revelando la existencia de modos transversales y longitudinales, así mismo encontraron que las excitaciones locales de la guía de onda del plasma en la frecuencia de resonancia, permite una transferencia de información óptica con velocidad aproximada de $v_g = 4 \times 10^6$ m/s.

1.4.4. Efectos del sustrato e interacción partícula-partícula

Consideremos partículas aisladas y distribuidas en la superficie de un sustrato con constante dieléctrica ϵ_s . Podemos emplear el *método de imágenes* [51]. Asignemos el momento dipolar \mathbf{p} de la partícula, la cual se encuentra inmersa en un medio con constante dieléctrica ϵ_d sobre el sustrato y su imagen \mathbf{p}_{ind} que estará en el sustrato. Se retoman las ideas de la sección anterior sobre la dependencia de la dirección del campo inducido, \mathbf{E}_{ind} con respecto al campo externo \mathbf{E} .

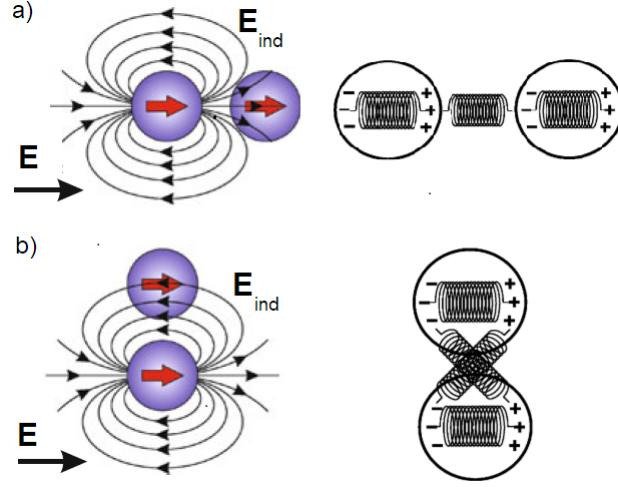


Figura 1.4.2. Interacción entre dos NPs irradiadas por un campo externo \mathbf{E} , dentro del modelo QSA. En a) \mathbf{E} es paralelo al eje que las separa y b) \mathbf{E} es perpendicular al eje que las separa [75].

Suponiendo que el campo aplicado es perpendicular a la superficie del sustrato \mathbf{E}_{\perp} , Fig. 1.4.3 (a), entonces el campo eléctrico \mathbf{E}_{ind} generado por el dipolo \mathbf{p}_{ind} en la posición de la partícula imagen, tiene la misma orientación que \mathbf{E} , por lo tanto actúa en contra de la fuerza de restauración de \mathbf{p} , reflejándose en un corrimiento al rojo del modo LSP, es decir, una reducción de la frecuencia de resonancia. Cuando el campo \mathbf{E} es aplicado de forma paralela al sustrato \mathbf{E}_{\parallel} , Fig. 1.4.3 (b), \mathbf{p} y \mathbf{p}_{ind} están en la misma dirección de \mathbf{E} , por lo tanto se obtiene la misma disminución de la fuerza restauradora.

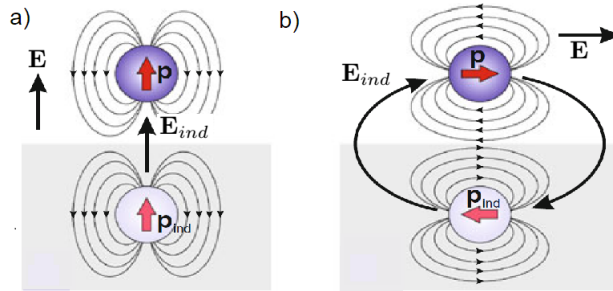


Figura 1.4.3. Efectos de un sistema sustrato-partícula, cuando se aplica un campo eléctrico a) perpendicular a la superficie del sustrato y b) paralelo a la superficie del sustrato [75].

Los campos \mathbf{E}_{\perp} y \mathbf{E}_{\parallel} se representan en la Fig. 1.4.4, el campo inducido esta dado por [81]

$$\mathbf{E}_{ind,\parallel} = \frac{1}{4\pi\epsilon_d l^3} \mathbf{p}_{ind} = \frac{1}{\epsilon_d l^3} \frac{\epsilon_s - \epsilon_d}{\epsilon_s + \epsilon_d} \mathbf{p} \quad (1.4.23)$$

$$\mathbf{E}_{ind,\perp} = \frac{2}{4\pi\alpha\epsilon_d l^3} \mathbf{p}_{ind} = \frac{1}{\epsilon_d l^3} \frac{\epsilon_s - \epsilon_d}{\epsilon_s + \epsilon_d} \mathbf{p} \quad (1.4.24)$$

donde l es la distancia entre la partícula y la partícula imagen. Para tomar en cuenta las partículas que están a los alrededores, se debe calcular el campo adicional a la partícula con momento \mathbf{p} , producido por la polarización de la partícula k -ésima, con momento \mathbf{p}_k , con su respectiva carga

CAPÍTULO 1. TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA
1.5. TEORÍAS DEL MEDIO EFECTIVO PARA MATERIALES ANISOTRÓPICOS

imagen $\mathbf{p}_{k,ind}$. Al hacer la suposición de que está k -ésima partícula se encuentra a una distancia mayor de la separación l , se puede calcular un dipolo efectivo \mathbf{p}_k^{eff} definido como

$$\mathbf{p}_{k,\parallel}^{eff} = \mathbf{p}_{k,\parallel} - \mathbf{p}_{k,ind,\parallel} \quad (1.4.25)$$

pues cuando el campo es paralelo al sustrato, los momentos dipolares apuntan en dirección opuesta, por lo tanto cuando \mathbf{E} es perpendicular al sustrato se obtiene

$$\mathbf{p}_{k,\perp}^{eff} = \mathbf{p}_{k,\perp} + \mathbf{p}_{k,ind,\perp} \quad (1.4.26)$$

así que la contribución de todas las partículas en el sustrato se pueden tratar de la misma forma, es decir la contribución extra de todos los campos generados por todas las partículas es la suma de todas las k -ésimas contribuciones adicionales efectivas [81]

$$\mathbf{E}_{\parallel}^{eff} = -\frac{2}{\varepsilon_S + \varepsilon_d} \sum_k \frac{1 - 3\cos^2\theta'_k}{r_k^3} \mathbf{p}_{k,\parallel}^{eff} \quad (1.4.27)$$

$$\mathbf{E}_{\perp}^{eff} = -\frac{2\varepsilon_s}{\varepsilon_S + \varepsilon_d} \sum_k \frac{1}{r_k^3} \mathbf{p}_{k,\perp}^{eff} \quad (1.4.28)$$

donde θ'_k es el ángulo entre \mathbf{p}_k y \mathbf{r}_k .

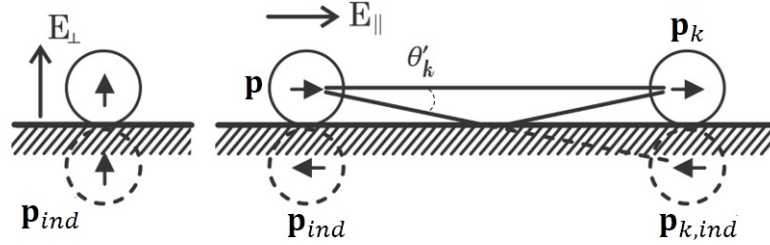


Figura 1.4.4. Interacción de un sistema sustrato-partícula-partícula al aplicar el campo eléctrico a) perpendicular \mathbf{E}_{\perp} y b) paralelo \mathbf{E}_{\parallel} a la superficie del sustrato.

El momento dipolar inducido \mathbf{p}_{ind} para cualquier dirección arbitraria del campo externo \mathbf{E} es

$$\mathbf{p}_{ind} = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_d}{\varepsilon_s + \varepsilon_d} (-p^x, -p^y, p^z) \quad (1.4.29)$$

o bien en notación matricial

$$\mathbf{p}_{ind} = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_d}{\varepsilon_s + \varepsilon_d} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \mathbf{p} = \mathbf{M} \otimes \mathbf{p} \quad (1.4.30)$$

donde $\mathbf{M} = A \text{diag}(-1, -1, 1)$ con $A = (\varepsilon_s - \varepsilon_d)/(\varepsilon_s + \varepsilon_d)$, A representando la fuerza de la imagen del dipolo.

1.5. Teorías del medio efectivo para materiales anisotrópicos

Aplicando las dos ecuaciones de Maxwell

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D} = \mathbf{J}_{ext} \quad (1.5.1)$$

CAPÍTULO 1. TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA
1.5. TEORÍAS DEL MEDIO EFECTIVO PARA MATERIALES ANISOTRÓPICOS

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B} \quad (1.5.2)$$

y las *relaciones constitutivas*

$$\mathbf{J}_{int} = \sigma \mathbf{E} \quad (1.5.3)$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E} \quad (1.5.4)$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (1.5.5)$$

que son válidas para materiales isotrópicos, lineales y homogéneos sin embargo, para cristales anisotrópicos se deben considerar las excitaciones eléctricas dependientes de la dirección de \mathbf{E} . Una relación entre \mathbf{E} y \mathbf{D} para un medio anisotrópico, es una relación lineal

$$\begin{aligned} D^x &= \varepsilon^{xx} E^x + \varepsilon^{xy} E^y + \varepsilon^{xz} E^z \\ D^y &= \varepsilon^{yx} E^x + \varepsilon^{yy} E^y + \varepsilon^{yz} E^z \\ D^z &= \varepsilon^{zx} E^x + \varepsilon^{zy} E^y + \varepsilon^{zz} E^z \end{aligned}$$

donde ε^{ij} , con $i, j = x, y, z$, son las componentes del tensor dieléctrico ε . De forma compacta el vector desplazamiento es

$$D^i = \varepsilon^{ij} E^j \quad (1.5.6)$$

usando la convención de suma. Al asumir que las expresiones para las densidades eléctricas y magnéticas siguen siendo válidas [64],

$$\varepsilon^{ij} = \varepsilon^{ji} \quad (1.5.7)$$

por lo tanto el tensor es simétrico, teniendo sólo 6 componentes independientes. Además podemos especificar un sistema de ejes coordenados (x, y, z) tal que ε es siempre diagonal, *ejes principales dieléctricos*, el cual se encuentra sobre los ejes de simetría del cristal. Por lo tanto su orientación es conocida tanto como la orientación del cristal sea conocida y las *relaciones constitutivas* toman la forma

$$D^x = \varepsilon^x E^x, \quad D^y = \varepsilon^y E^y, \quad D^z = \varepsilon^z E^z \quad (1.5.8)$$

donde ε^x , ε^y y ε^z son las *constantes dieléctricas principales*, de esta última ecuación se observa que \mathbf{E} y \mathbf{D} tendrán direcciones diferentes. Por otra parte la polarización toma la siguiente estructura

$$P^i = \varepsilon_0 \chi^{ij} E^j \quad (1.5.9)$$

usando los *ejes principales dieléctricos* la ec. (1.5.9) se transforma en

$$D^x = \varepsilon_0 \chi^x E^x, \quad D^y = \varepsilon_0 \chi^y E^y, \quad D^z = \varepsilon_0 \chi^z E^z \quad (1.5.10)$$

Usando $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ se obtiene

$$\varepsilon^{ij} = \varepsilon_0 (1 + \chi^{ij}) \quad (1.5.11)$$

Al analizar la interacción de la luz con un material anisotrópico, nos restringimos a ondas monocromáticas ya que de esta forma es posible ignorar la dispersión. Un resultado muy importante es que la estructura de un medio anisotrópico permite 2 ondas planas monocromáticas con dos diferentes polarizaciones lineales y dos velocidades diferentes para propagarse en direcciones dadas [64].

1.5.1. Clasificación de cristales

Los cristales pueden clasificarse de acuerdo a propiedades comunes en tres grupos [64], definidos como

1. **Sistema cúbico:** Cristales en los que 3 direcciones equivalentemente cristalográficas, mutuamente ortogonales pueden ser elegidas. En este caso el cristal es ópticamente isotrópico.
2. **Ópticamente uniaxiales:** Cristales que no pertenecen al grupo 1, por lo tanto dos o más direcciones cristalográficas pueden ser elegidas en un plano. Si una dirección distinguible es tomada como el eje z, se cumple, $\varepsilon^x = \varepsilon^y \neq \varepsilon^z$.
3. **Ópticamente Biaxiales:** Cristales en los que no es posible elegir 2 direcciones cristalográficas equivalentes, por lo tanto, $\varepsilon^x \neq \varepsilon^y \neq \varepsilon^z$ además de ser dependientes de la longitud de onda.

Las ondas que se propagan en los cristales pueden tener dos tipos de velocidades, las *ondas ordinarias* se propagan a una velocidad independiente de la dirección de propagación, por otra parte las *ondas extraordinarias* se propagan con una velocidad que depende del ángulo entre la onda normal y el eje óptico [8].

1.5.2. Aproximación de Maxwell Garnett generalizada

Consideremos un medio inhomogéneo, compuesto de partículas, caracterizadas por una función dieléctrica ε_m , dispuestas en un medio homogéneo con constante dieléctrica ε_d . Todas las partículas son del mismo material y con simetría elipsoidal, pero diferente en volumen y orientación. Para desarrollar la función dieléctrica promedio del medio inhomogéneo, se postula que el medio homogéneo siente un campo eléctrico promedio $\langle \mathbf{E}_d(\mathbf{r}) \rangle$ en un volumen V_d (volumen del medio dieléctrico homogéneo), mientras que cada k-ésima partícula incrustada, siente un campo eléctrico $\langle \mathbf{E}_k(\mathbf{r}) \rangle$ en un volumen v_k (volumen de la k-ésima partícula). De esta forma el medio efectivo (medio homogéneo + partículas) siente un campo eléctrico promedio $\langle \mathbf{E} \rangle$ sobre un volumen $V = V_d + \sum_k v_k$. Por lo tanto $\langle \mathbf{E} \rangle$ esta dado por [13]

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = (1 - f) \langle \mathbf{E}_d(\mathbf{r}) \rangle + f \sum_k \frac{f_k}{f} \langle \mathbf{E}_k(\mathbf{r}) \rangle \quad (1.5.12)$$

con f representando la fracción de llenado de las incrustaciones, f_k es la fracción de llenado de la incrustación k-ésima y $f_k = v_k/V$ mientras que la sumatoria se desarrolla sobre k partículas. Una expresión similar se escribe para la polarización $\langle \mathbf{P}(\mathbf{x}) \rangle$, suponiendo que las relaciones constitutivas ($\mathbf{P}_i = \varepsilon_0 \chi_i \mathbf{E}_i$, con i cambia para el medio homogéneo o las partículas) son válidas para la respuesta del medio homogéneo y las partículas. Por último, usando el tensor de susceptibilidad ec. (1.5.9), se define la susceptibilidad efectiva para el medio efectivo

$$\langle \mathbf{P}(\mathbf{x}) \rangle = \varepsilon_0 \chi_{eff} \otimes \langle \mathbf{E}(\mathbf{x}) \rangle \quad (1.5.13)$$

Ahora en un campo aplicado \mathbf{E}_d arbitrariamente dirigido dentro de un medio dieléctrico, dentro del cual tenemos k-elipsoides aislados, con polarizabilidades dadas por (1.3.75), entonces la relación entre el campo eléctrico en el dieléctrico y el campo eléctrico en algún k-ésimo elipsoide es

$$\mathbf{E}_k = \boldsymbol{\lambda}_k \otimes \mathbf{E}_d \quad (1.5.14)$$

donde el tensor $\boldsymbol{\lambda}$, tiene componentes principales λ^γ dados por

$$\lambda^\gamma = \frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_d + L_\gamma(\varepsilon_m - \varepsilon_d)} \quad (1.5.15)$$

CAPÍTULO 1. TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA
1.5. TEORÍAS DEL MEDIO EFECTIVO PARA MATERIALES ANISOTRÓPICOS

con L_γ dado en la sec. 1.3.7. Usando la suposición de que la ec. (1.5.15) se cumple, entonces es posible obtener la *Generalización de la función dieléctrica de Maxwell Garnett* [13]

$$\varepsilon_{eff} = \frac{(1-f)\varepsilon_d + f\beta\varepsilon_m}{1-f+f\beta} \quad (1.5.16)$$

donde se asumió que no existe correlación entre el volumen de los esferoides en su forma u orientación. Por lo tanto todas las orientaciones son igualmente probables. El término β esta dado por

$$\beta = \int \int \mathcal{P}(L_x, L_y) \frac{\lambda^x + \lambda^y + \lambda^z}{3} dL_x dL_y \quad (1.5.17)$$

donde $\mathcal{P}(L_x, L_y)$ es la *Función de distribución de probabilidad de forma*. Las ideas planteadas en esta derivación, nos serviran para construir una teoría del medio efectivo en la sec. 1.8, suponiendo que los elipsoides no tengan la misma RA, sino más bien una distribución de RAs. En esta descripción se pensó en elipsoides orientados de forma aleatoria, sin embargo el uso de nanoestructuras dispuestamente ordenadas, ha mostrado aumentos significativos en el aumento del campo eléctrico de la super nanoestructura debido al acoplamiento del modo LSP de cada partícula [82, 83], por ello en la siguiente sección abordaremos la respuesta de elipsoides dispuestamente ordenados.

1.5.3. Respuesta efectiva de incrustaciones elipsoidales dispuestamente ordenadas

Consideremos un conjunto de elipsoides prolatos, polarizables e idénticos, los cuales se encuentran alineados y ubicados en \mathbf{r}_i formando un arreglo 2D ordenado. Este arreglo es excitado por un campo eléctrico \mathbf{E} , con vector de onda $k \ll 1/a, 1/b$ y frecuencia de oscilación ω . Por otra parte, si elegimos el sistema de coordenadas sobre los ejes principales γ , del tensor de polarizabilidad α , de los elipsoides, eligiendo el eje de simetría de los elipsoides paralelo al eje z , entonces la componente γ del momento dipolar inducido del i -ésimo elipsoide, se calcula como [84]

$$p_i^\gamma = \alpha^\gamma \left(E_{d,i}^\gamma + \sum_{j,\delta} s_{ij}^{\gamma\delta} p_j^\delta \right) \quad (1.5.18)$$

con $\gamma, \delta = x, y, z$, $E_{d,i}$ el campo eléctrico en la posición \mathbf{r}_i en ausencia de los demás elipsoides ($\mathbf{E}_{d,i} = \mathbf{E}_i/\varepsilon_d$) y el término $s_{ij}^{\gamma\delta}$ relaciona la componente γ del campo en \mathbf{r}_i producido por todas las cargas inducidas en la superficie de un esferoide polarizado con momento dipolar p_j^γ ubicado en \mathbf{r}_j . Para evaluar la suma, se puede elegir un campo eléctrico externo [85]

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = E e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \hat{\mathbf{k}} \quad (1.5.19)$$

tal que $1/|\mathbf{k}| \ll L$, con L el tamaño del sistema. Por lo tanto la polarización \mathbf{P} tiene dependencia oscilatoria, además debido al desorden, existe dependencia en el i -ésimo elipsoide

$$P_i^\gamma = p_i^\gamma e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i - \omega t)} \quad (1.5.20)$$

si el campo se dirige sobre un arbitrario, pero principal eje ζ y multiplicando la ec. (1.5.18) por $e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i - \omega t)}$ se obtiene

$$P_i^\gamma = \alpha^\gamma \left(\frac{E\delta_{\gamma\zeta}}{\varepsilon_d} + \sum_{j,\delta} S_{ij}^{\gamma\delta} P_j^\delta \right) \quad (1.5.21)$$

con la función delta de Kronecker $\delta_{\gamma\zeta}$, además

$$S_{ij}^{\gamma\delta} = s_{ij}^{\gamma\delta} e^{-iqr_{ij}^\zeta} \quad (1.5.22)$$

debido a que el campo, ec. (1.5.19), se encuentra sobre el eje principal ζ , los demás campos macroscópicos como la densidad de polarización y el desplazamiento de carga, también. Por otra parte se cumple la relación (1.5.8) así como el campo longitudinal externo \mathbf{E} es igual al desplazamiento eléctrico \mathbf{D} , así que se obtiene [84]

$$\frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_{eff}^\zeta(k, \omega)} = 1 - \varepsilon_d \chi^\zeta(k, \omega) \quad (1.5.23)$$

con $\varepsilon_{eff}^\zeta(k, \omega)$ la componente ζ del tensor dieléctrico efectivo y χ^ζ , la componente ζ del tensor de susceptibilidad eléctrica, ec. (1.5.9). Finalmente, usando la aproximación de onda larga vista en la sec. 1.1, se obtiene la respuesta macroscópica dieléctrica local, en el límite cuando $k \rightarrow 0$ de la ec. (1.5.23), posteriormente se realiza el mismo tratamiento cuando ζ varia sobre cada una de las dos direcciones principales restantes y así se obtiene completamente el tensor dieléctrico efectivo ε_{eff} , del medio dieléctrico con partículas elipsoidales dispuestas verticalmente sobre el eje z .

1.5.4. Breve descripción de la aproximación dipolar discreta

En la sección 1.4 revisamos las teorías más conocidas del medio efectivo para medios isotrópicos partiendo de una red cúbica, en la que cada punto de la red aporta con un campo dipolar, si ahora no existe restricción en cuanto a cual de los puntos de la red esta ocupado, entonces podemos representar una partícula de forma arbitraria [83], para ello tomamos puntos \mathbf{r}_i con polarizabilidades α_i , así que la polarización inducida en cada i -ésimo elemento de la partícula, es el resultado de la interacción con el campo eléctrico interno (omitiendo la dependencia temporal)

$$\mathbf{p}_i = \alpha_i \otimes \mathbf{E}_{int} \quad (1.5.24)$$

para partículas aisladas $\mathbf{E}_{int,i}$ es la suma del campo incidente y la contribución de todos los otros dipolos que forma la misma partícula

$$\mathbf{E}_{int}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{E} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} - \sum_{i \neq j} \mathbf{A}_{ij} \cdot \mathbf{p}_j \quad (1.5.25)$$

con \mathbf{E} y \mathbf{k} la amplitud y el vector de onda del campo eléctrico incidente, el término \mathbf{A} representa la *matriz de interacción*, que se escribe como [86]

$$\mathbf{A}_{ij} \cdot \mathbf{p}_j = \frac{e^{ikr_{ij}}}{r_{ij}^3} \left[k^2 \mathbf{r}_{ij} \times (\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_{ij}) + \frac{1 - ikr_{ij}}{r_{ij}^2} \times [r_{ij}^2 \mathbf{p}_j - 3\mathbf{r}_{ij}(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{p}_{ij})] \right] \quad (1.5.26)$$

podemos identificar que los términos que conforman el lado derecho de esta última expresión corresponde a una expresión equivalente del campo producido por un dipolo \mathbf{p}_j ubicado en \mathbf{r}_j dentro de la zona intermedia, ver apéndice A.7. Al extender la red de dipolos a un sólido infinito se obtiene de manera exacta la respuesta dieléctrica continua de un sólido con la radiación EM [73, 87]. Si la partícula se encuentra sobre un sustrato, y además se colocan mas partículas alrededor entonces el campo local debe incluir: el campo reflejado sobre el sustrato $\mathbf{E}_{ref,i}$, la interacción interpartícula (dipolo-dipolo) $\mathbf{E}_{inter,i}$ y la carga imagen formada por cada partícula sobre el sustrato $\mathbf{E}_{sub,i}$ [86]. Esta formulación y la obtención del término \mathbf{A}_{ij} , para después obtener el campo eléctrico interno \mathbf{E}_{int} son las ideas básicas de la aproximación dipolar discreta (DDA). Al comparar los cálculos hechos por el modelo DDA y MLWA visto en la sec. 1.4.2, se obtienen curvas muy similares, así mismo, el modelo DDA predice un corrimiento al rojo al incrementar la RA [73], ya que el modelo DDA es muy preciso, esto nos permite decir que el uso de la corrección MLWA también lo es debido a la similitud de resultados que se obtienen con ambos modelos.

1.6. Reflexión y transmisión de materiales isotrópicos

Se consideran dos superficies planas separadas, paralelas e infinitas. A la izquierda del plano $z = 0$, supondremos el medio 1 con índice de refracción n_1 , a la derecha del plano $z = d$, se encuentra el medio 3 con índice de refracción n_3 , entre ellos el medio 2 con índice de refracción n_2 , como se observa en la Fig. 1.6.1. Para sumar todas las contribuciones a la amplitud neta del coeficiente de reflexión, utilizaremos los coeficientes de Fresnel en cada una de las superficies de separación y el cambio de fase lo denotamos por $\hat{\beta}$, teniendo en cuenta que los coeficientes de Fresnel son diferentes para las polarizaciones s y p, pero omitiremos los subíndices por ahora.

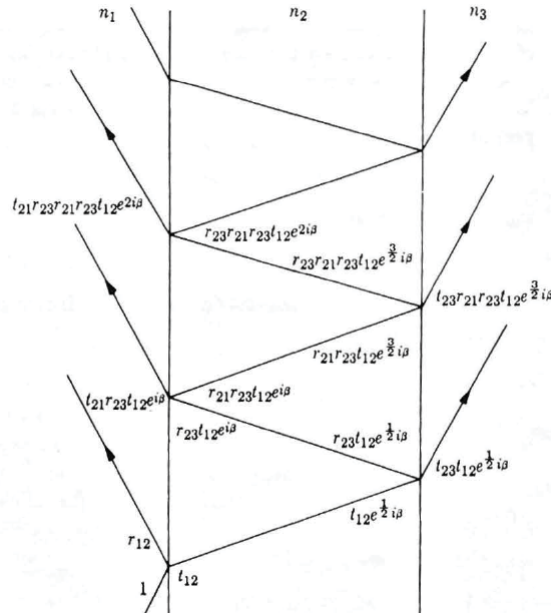


Figura 1.6.1. Reflexiones y transmisiones múltiples de un rayo incidente de amplitud unitaria [33].

De la Fig. 1.6.1, se observa que la reflexión en el medio 1, esta formada por

$$\hat{r} = \hat{r}_{12} + \hat{t}_{12}\hat{r}_{23}\hat{t}_{21}e^{i\hat{\beta}} + \hat{t}_{12}\hat{r}_{23}\hat{r}_{21}\hat{r}_{23}\hat{t}_{21}e^{2i\hat{\beta}} + \dots \quad (1.6.1)$$

$$\hat{r} = \hat{r}_{12} + \hat{t}_{12}\hat{r}_{23}\hat{t}_{21}e^{i\hat{\beta}}[1 + \hat{r}_{21}\hat{r}_{23}e^{i\hat{\beta}} + (\hat{r}_{21}\hat{r}_{23}e^{i\hat{\beta}})^2 + \dots] \quad (1.6.2)$$

usando la serie geométrica

$$1 + z + z^2 + \dots = \frac{1}{1 - z} \quad (1.6.3)$$

en (1.6.2) se obtiene

$$\hat{r} = \hat{r}_{12} + \frac{\hat{t}_{12}\hat{t}_{21}\hat{r}_{23}e^{i\hat{\beta}}}{1 - \hat{r}_{21}\hat{r}_{23}e^{i\hat{\beta}}} \quad (1.6.4)$$

$$\hat{r} = \frac{\hat{r}_{12} + \hat{r}_{23}(\hat{t}_{12}\hat{t}_{21} - \hat{r}_{12}\hat{r}_{21})e^{i\hat{\beta}}}{1 - \hat{r}_{21}\hat{r}_{23}e^{i\hat{\beta}}}$$

utilizando las identidades

$$\hat{r}_{12} = -\hat{r}_{21} \quad (1.6.5)$$

CAPÍTULO 1. TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA
1.6. REFLEXIÓN Y TRANSMISIÓN DE MATERIALES ISOTRÓPICOS

$$\hat{r}_{12}^2 + \hat{t}_{12}\hat{t}_{21} = 1 \quad (1.6.6)$$

las cuales son válidas para polarizaciones s y p, se obtiene finalmente

$$\hat{r} = \frac{\hat{r}_{12} + \hat{r}_{23}e^{i\hat{\beta}}}{1 + \hat{r}_{12}\hat{r}_{23}e^{i\hat{\beta}}} \quad (1.6.7)$$

de forma análoga, se obtiene

$$\hat{t} = \frac{\hat{t}_{12}\hat{t}_{23}e^{(1/2)i\hat{\beta}}}{1 + \hat{r}_{12}\hat{r}_{23}e^{i\hat{\beta}}} \quad (1.6.8)$$

posteriormente, se puede calcular la reflectancia y transmitancia mediante [33]

$$R = \hat{r}\hat{r}^* \quad (1.6.9)$$

$$T = \frac{n_3 \cos(\theta_3)}{n_1 \cos(\theta_1)} \hat{t}\hat{t}^* \quad (1.6.10)$$

Ahora se generalizaran los resultados obtenidos con el método de la *matriz característica*, para obtener las amplitudes de un sistema de $N - 1$ interfases extendiéndose desde $0 \leq z \leq z_1, z_1 \leq z \leq z_2, \dots, z_{N-1} \leq z \leq z_N$ entonces para polarización p , la matriz característica M_k para cada capa, esta dada por [64, 88, 89]

$$M_k = \begin{pmatrix} \cos\hat{\beta}_k & (-i\sin\hat{\beta}_k)/\hat{q}_k \\ -i\hat{q}_k \sin\hat{\beta}_k & \cos\hat{\beta}_k \end{pmatrix} \quad (1.6.11)$$

con

$$\hat{q}_k = \sqrt{\frac{\mu_k}{\varepsilon_k}} \cos\hat{\theta}_k = \frac{\sqrt{\varepsilon_k - \varepsilon_1 \sin^2\theta}}{\varepsilon_k} \quad (1.6.12)$$

$$\hat{\beta}_k = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_k} (z_k - z_{k-1}) \cos\hat{\theta}_k = \frac{2\pi d_k}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_k - \varepsilon_1 \sin^2\theta_1} \quad (1.6.13)$$

donde se usó la *ley de Snell* e identidades trigonométricas para obtener

$$\cos\hat{\theta}_k = \sqrt{\frac{\varepsilon_k - \varepsilon_1 \sin^2\theta_1}{\varepsilon_k}} \quad (1.6.14)$$

con ε_1 la constante dieléctrica del primer medio y θ_1 el ángulo de incidencia con respecto a la normal del mismo medio. Una vez obtenida la matriz M_k para cada fase, entonces se realiza el producto desde la matriz $M_{k=2}$ hasta la matriz $M_{k=N-1}$, es decir

$$\bar{M} = \left(\prod_{k=2}^{N-1} M_k \right) \quad (1.6.15)$$

con \bar{M} la *matriz característica* de las capas acotadas del plano como grupo, finalmente el coeficiente de reflexión para la polarización p (TM) se calcula como

$$\hat{r}^p = \frac{(\bar{M}_{11} + \bar{M}_{12}\hat{q}_N)\hat{q}_1 - (\bar{M}_{21} + \bar{M}_{22}\hat{q}_N)}{(\bar{M}_{11} + \bar{M}_{12}\hat{q}_N)\hat{q}_1 + (\bar{M}_{21} + \bar{M}_{22}\hat{q}_N)} \quad (1.6.16)$$

usando la ec. (1.6.9) se puede calcular la respuesta del montaje SPR en la configuración Kretschmann-Raether como se detallará más adelante, pero antes se describirá el efecto de introducir medios anisotrópicos en alguna fase del sistema de capa.

1.7. Reflexion y transmisión de una película biaxial

Un haz de luz incidente de luz, con polarización s (el campo eléctrico oscila perpendicular al plano de incidencia) y p (el campo eléctrico oscila paralelo al plano de incidencia), a través de una configuración formada por 2 medios isotrópicos y entre ellos una película delgada biaxial como se muestra en la Fig.1.7.1. Es importante notar el efecto de interferencia, resultado de que se propagan dos ondas, como adelantamos en la sec. 1.5.1, las cuales tienen distinta polarización. La respuesta óptica de la película biaxial se define mediante 3 índices de refracción dependientes de la dirección: N_{1x}, N_{1y}, N_{1z} , mientras que acorde a la ley de snell, $N_0 \sin \theta_0 = N_2 \sin \theta_2$, con N_0 y N_2 son los índices de refracción del ambiente y sustrato respectivamente, además el plano de incidencia coincide con el plano xz .

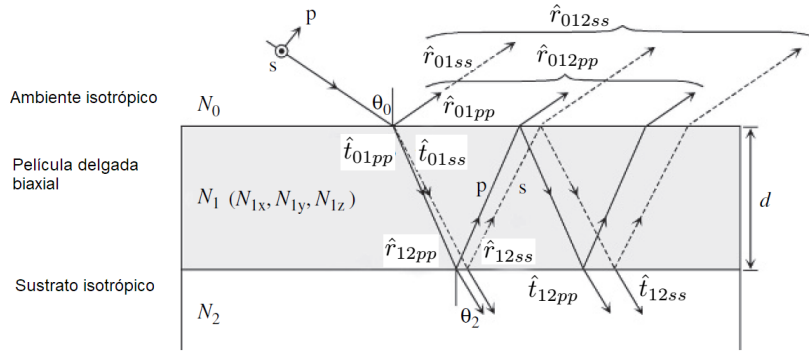


Figura 1.7.1. Modelo óptico para una configuración ambiente (isotrópico)/película delgada (biaxial)/sustrato(isotrópico) . Los ejes principales de la película biaxial son paralelos a los ejes coordenados x, y, z . [8].

La luz reflejada en la interfase ambiente/película, esta dada por [8]

$$\hat{r}_{01pp} = \frac{N_{1x}N_{1z}\cos\theta_0 - N_0[N_{1z}^2 - N_0^2\sin^2\theta_2]^{1/2}}{N_{1x}N_{1z}\cos\theta_0 + N_0[N_{1z}^2 - N_0^2\sin^2\theta_2]^{1/2}} \quad (1.7.1)$$

mientras que la luz reflejada en la interfase película/sustrato son [8]

$$\hat{r}_{12pp} = \frac{N_2[N_{1z}^2 - N_2^2\sin^2\theta_2]^{1/2} - N_{1x}N_{1z}\cos\theta_2}{N_2[N_{1z}^2 + N_2^2\sin^2\theta_2]^{1/2} - N_{1x}N_{1z}\cos\theta_2} \quad (1.7.2)$$

la modificación de la fórmula de Airy (1.6.7), para esta configuración es [8, 90]

$$\hat{r}_{012pp} = \frac{\hat{r}_{01pp} + \hat{r}_{12pp}e^{-i2\hat{\beta}_p}}{1 + \hat{r}_{01pp}\hat{r}_{12pp}e^{-i2\hat{\beta}_p}} \quad (1.7.3)$$

con espesor de fase

$$\hat{\beta}_p = \frac{2\pi d_1}{\lambda} \left(\frac{N_{1x}}{N_{1z}} \right) (N_{1z}^2 - N_0^2 \sin^2 \theta_0)^{1/2} \quad (1.7.4)$$

donde d_1 es el espesor de la película biaxial, λ la longitud de onda de la luz en el vacío y θ_0 el ángulo incidente en el ambiente, con respecto a la normal. Más adelante usaremos estas ecuaciones para lograr una respuesta realista que considere la naturaleza anisotrópica de los AuNRs.

1.8. Respuesta efectiva para arreglos 2D de AuNRs

Tomando en cuenta los efectos de retardo MLWA (sec.1.4.2), además debido a que los AuNRs sintetizados generalmente tienen un rango de valores de RA, podemos usar una variante de las

CAPÍTULO 1. TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA
1.8. RESPUESTA EFECTIVA PARA ARREGLOS 2D DE AUNRS

expresiones de MG generalizadas (sec. 1.5.2), es decir la polarizabilidad α_{MLWA}^γ cambia como

$$\alpha_{eff}^\gamma = \int_0^1 \mathcal{P}(L_\gamma) \alpha_{MLWA}^\gamma dL_\gamma \quad (1.8.1)$$

con $\gamma = x, y, z$ y $\mathcal{P}(L_\gamma)$ representa la función de distribución de los factores geométricos [75, 91]. El sistema 2D de elipsoides es excitado por un campo externo $\mathbf{E}_{ext}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{ext} e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}$, con frecuencia ω y vector de onda \mathbf{k} tal que $|\mathbf{k}| \gg 1/a, 1/b$. Supongamos que el campo incidente es paralelo a uno de los ejes principales, γ de los elipsoides, por lo tanto $\mathbf{E}_{ext} = E_{ext} \hat{\gamma} e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}$. Omitiendo la dependencia temporal, podemos escribir el momento dipolar \mathbf{p}_i inducido en la i -ésima partícula, con centro en \mathbf{r}_i , el cual es proporcional al campo eléctrico local $\mathbf{E}_{loc,i}$ actuando en \mathbf{r}_i

$$\mathbf{p}_i = \epsilon_0 \boldsymbol{\alpha}_{eff} \otimes \mathbf{E}_{loc,i} \quad (1.8.2)$$

donde $\mathbf{E}_{loc,i}$ se calcula como sigue

$$\mathbf{E}_{loc,i} = \mathbf{E}_{d,i} + \mathbf{E}_{dip,i} + \mathbf{E}_{ind,i} \quad (1.8.3)$$

la contribución $\mathbf{E}_{d,i} = \epsilon_d \mathbf{E}_{ext} e^{-i\mathbf{k}_d \cdot \mathbf{r}_i}$ es el campo eléctrico en ausencia de las partículas, propagándose en el medio anfitrión dieléctrico, con constante dieléctrica ϵ_d . La contribución $\mathbf{E}_{dip,i}$ es la interacción dipolo-dipolo, debido a la suma de los campos dipolares de todas las partículas en la posición \mathbf{r}_i lo cual es una generalización de lo visto en la sec. 1.4.3 y usando las ideas del modelo DDA (sec. 1.5.4). Finalmente, la contribución $\mathbf{E}_{ind,i}$ es la suma de la radiación dipolar generado por las partículas y su correspondiente carga imagen (dipolo inducido) en el sustrato (sec. 1.4.4). Usando la ec. (1.4.30) podemos escribir el momento dipolar inducido en el sustrato debido a la j -ésima partícula ($i \neq j$)

$$\mathbf{p}_{ind,j} = \frac{\epsilon_s - \epsilon_d}{\epsilon_s + \epsilon_d} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \mathbf{p}_{dip,j} = \mathbf{M} \otimes \mathbf{p}_{dip,j} \quad (1.8.4)$$

las expresiones de los dipolos son dados acorde a la ec. (A.7.9), que pueden ser reescritos usando el tensor de interacción dipolar en el límite cuasiestático [85]

$$\mathbf{t}_{ij} = (1 - \delta_{ij}) \nabla_i \nabla_j (1/r_{ij}) \quad (1.8.5)$$

donde $\mathbf{r}_{ij} \equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, por lo tanto la contribución debido a la interacción dipolo-dipolo es

$$\mathbf{E}_{dip,j}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{t}_{ij} \otimes \mathbf{p}_{dip,j} \quad (1.8.6)$$

donde \otimes representa producto tensorial. El campo inducido por dichas cargas cumple con

$$\mathbf{E}_{ind,j}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{t}_{ind,ij} \otimes \mathbf{p}_{ind,j} \quad (1.8.7)$$

al usar las ecs. (1.8.6), (1.8.7) y (1.8.3) en la ec. (1.8.2)

$$\mathbf{p}_i = \epsilon_0 \boldsymbol{\alpha}_{eff} \otimes \left(\mathbf{E}_d e^{-i\mathbf{k}_d \cdot \mathbf{r}_i} + \sum_{i \neq j} \mathbf{t}_{ij} \otimes \mathbf{p}_{dip,j} + \sum_j \mathbf{t}_{ind,ij} \otimes \mathbf{p}_{ind,j} \right) \quad (1.8.8)$$

introduciendo [75, 92]

$$\mathbf{s}_{ij} = (1 - \delta_{ij}) \mathbf{t}_{ij} + \mathbf{t}_{ij}^{ind} \mathbf{M} \quad (1.8.9)$$

con el fin de que la contribución de las interacciones dipolares y las interacciones con el sustrato queden únicamente en términos de \mathbf{p} , algo similar se desarrollo antes sólo que se uso un momento dipolar efectivo (sec. 1.4.4), así que la ec. (1.8.8) queda como

$$\mathbf{p}_i = \epsilon_0 \boldsymbol{\alpha}_{eff} \otimes \left(\mathbf{E}_d e^{-i\mathbf{k}_d \cdot \mathbf{r}_i} + \sum_j \mathbf{s}_{ij} \otimes \mathbf{p}_j \right) \quad (1.8.10)$$

CAPÍTULO 1. TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA
1.8. RESPUESTA EFECTIVA PARA ARREGLOS 2D DE AUNRS

ahora usando la misma idea vista anteriormente (sec. 1.5.3), si las partículas están dispuestas en una red rectangular, tal que los ejes principales de los elipsoides esten alineados con los vectores de red, entonces \mathbf{p}_i es paralelo al campo eléctrico [84]

$$p_i^\gamma = \epsilon_0 \alpha_{eff}^\gamma \left(E_d e^{-i\mathbf{k}_d \cdot \mathbf{r}_i} + \sum_j s_{ij}^{\gamma\gamma} p_j \right) \quad (1.8.11)$$

Ignorando efectos de borde, los dipolos inducidos tienen la misma magnitud p , mientras que las fases relativas varían durante las oscilaciones espaciales del campo eléctrico es decir $p_j = p e^{-i\mathbf{k}_d \cdot \mathbf{r}_j}$ [84, 92] que al ser sustituido en la ec. (1.8.11) y resolver para p , se obtiene

$$p^\gamma = \epsilon_0 \epsilon_d \frac{\alpha_{eff}^\gamma}{1 - \epsilon_0 \alpha_{eff}^\gamma S^{\gamma\gamma}} E_{ext} \quad (1.8.12)$$

con $S^{\gamma\gamma} = \sum_j s_{ij}^{\gamma\gamma} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}}$ En la última expresión podemos identificar un *tensor de polarizabilidad efectivo*, \mathbf{A}

$$A^{\gamma\gamma} = \frac{\alpha_{eff}^\gamma}{1 - \epsilon_0 \alpha_{eff}^\gamma S^{\gamma\gamma}}, \quad \gamma = x, y, z \quad (1.8.13)$$

en notación tensorial, el momento inducido se escribe como

$$\mathbf{p} = \epsilon_0 \epsilon_d \mathbf{A} \otimes \mathbf{E} \quad (1.8.14)$$

de aquí se observa que la ec. (1.3.73) y la ec.(1.8.14) tienen la misma estructura, excepto que α fue reemplazado por \mathbf{A} , entonces podemos tratar las inclusiones como aisladas, y escribir la polarización \mathbf{P} de la ec. (1.4.4), como

$$\mathbf{P} = N \mathbf{p} = \epsilon_0 \epsilon_d N \mathbf{A} \otimes \mathbf{E}_{ext} \quad (1.8.15)$$

con $N = 1/d_x d_y d_{eff}$ el número de esferoides por unidad de volumen y d_{eff} el espesor del medio dieléctrico anfitrión. Ahora usando la ec. (1.5.8) y $\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon_d \mathbf{E}_{ext} + \mathbf{P}$ se observa que ϵ_{eff} es diagonal así como lo es \mathbf{A} , resolviendo para cada componente se encuentra

$$\frac{\epsilon_{eff}^{\gamma\gamma}}{\epsilon_d} = 1 + N A^{\gamma\gamma}, \quad \gamma = x, y, z \quad (1.8.16)$$

El formalismo presentado hasta aquí, permite ver al medio dieléctrico más las partículas elipsoidales como una película biaxial. La respuesta óptica, es decir los coeficientes de Fresnel, pueden ser calculados ahora, al introducir las componentes del tensor dieléctrico ϵ_{eff} . Los cuales se toman de acuerdo a los resultados de Anghinolfi [75], quien obtuvo los valores de los componentes $\epsilon_{eff}^{\gamma\gamma}$, de forma computacional para un arreglo periódico 2D de AuNRs depositados sobre la superficie de un substrato de LiF. Los AuNRs estaban dispuestos sobre un arreglo rectangular con una distancia interpartícula de 40 nm, sobre el eje mayor y 41 nm sobre el eje menor del AuNR. Por otra parte los AuNRs fueron caracterizados por *Microscopia de Fuerza Atómica*, con lo cual se obtuvo un promedio de $RA \sim 1$, con un eje menor promedio $b = 11.5nm$ y eje mayor promedio $a = 17nm$, la distribución de estos tres parámetros se determinó como una distribución normal para facilitar el cálculo.

Después del análisis realizado podemos simular el arreglo periodico 2D de AuNRs mediante una película biaxial, sobre la cual incide un haz de luz, como se muestra en la Fig. 1.8.1, cuyos ejes principales son paralelos a los ejes x, y, z de la película de oro. Si los ejes principales de los AuNRs, x', y', z' forman un ángulo ϑ con los ejes x, z , de la película de oro, entonces se realizara la transformación del sistema de los AuNRs al de la película mediante la siguiente matriz de rotación

[93]

$$\begin{pmatrix} \varepsilon^{xx} & \varepsilon^{xy} & \varepsilon^{xz} \\ \varepsilon^{yx} & \varepsilon^{yy} & \varepsilon^{yz} \\ \varepsilon^{zx} & \varepsilon^{zy} & \varepsilon^{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon^{x'} \cos^2\vartheta + \varepsilon^{z'} \sin^2\vartheta & 0 & -\varepsilon^{x'} \sin\vartheta \cos\vartheta + \varepsilon^{z'} \sin\vartheta \cos\vartheta \\ 0 & \varepsilon^{y'} & 0 \\ -\varepsilon^{x'} \sin\vartheta \cos\vartheta + \varepsilon^{z'} \sin\vartheta \cos\vartheta & 0 & \varepsilon^{x'} \sin^2\vartheta + \varepsilon^{z'} \cos^2\vartheta \end{pmatrix} \quad (1.8.17)$$

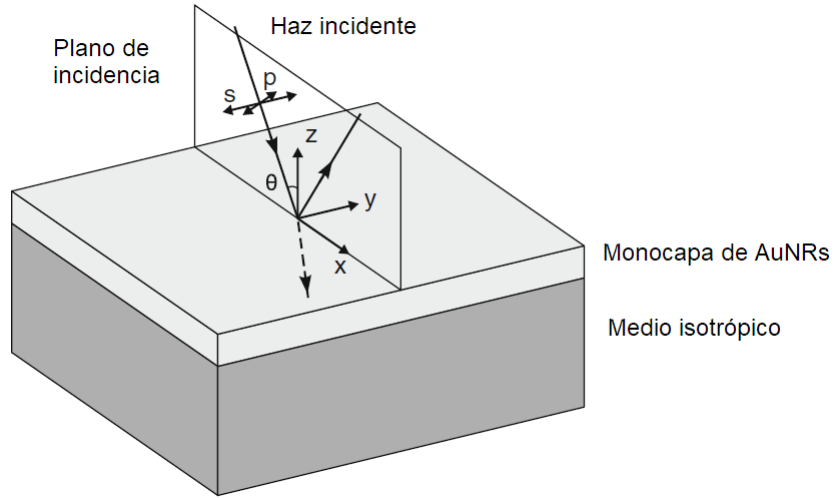


Figura 1.8.1. Dirección de propagación del haz incidente, formando un ángulo θ , con respecto a la normal a la superficie (paralela al eje z), el medio gris claro representa la película efectiva biaxial delgada de AuNRs, mientras que el medio gris oscuro representa un medio isotrópico. El plano de incidencia es paralelo al plano xz [75].

Capítulo 2

Fundamentos del sensor SPR

En este capítulo analizamos la forma en que se excitan los SPs en una interfase plana, mediante la formación de una onda evanescente en condiciones de reflexión total atenuada (ATR) en la configuración de Kretschmann-Raether. Posteriormente revisamos la forma en que se obtiene la respuesta sensora para el sensor SPR y finalizamos con simulaciones de la curva SPR de reflectancia vs ángulo para el sensor SPR convencional (sistema de 3 medios) y el sensor SPR con monocapa de AuNRs.

2.1. Acoplamiento de la onda evanescente y los plasmones de superficie

Anteriormente analizamos la relación de dispersión para ondas SPs en una interfase metal/dieléctrico, encontrando la relación de dispersión del vector de onda y la frecuencia, también conocida como la relación energía-momento. Designando la componente x del vector de onda del SP $k_x = \beta$, mientras la proyección del vector de onda en el eje x para la luz viajando en el medio dieléctrico de la interfase, está dado por k'_x . Encontramos que $\Re(\beta) > k'_x$ se cumple para un rango amplio de frecuencias ω . Es decir el momento de los fotones $\hbar\omega/c$ es menor que el momento de los SPs, por lo tanto los SPs no pueden ser excitados de forma directa por fotones. Una forma de excitar SPs es haciendo pasar un electrón a través de una película delgada metálica, los electrones transfieren su momento $\hbar k_{el}$ y energía ΔE , a los electrones de la película [3]. Otro método es mediante el uso de rejillas de difracción, el cual permitió el descubrimiento de los SPs [4]. Sin embargo existen técnicas que permiten incrementar el momento de los fotones en el espectro visible de una forma más sencilla, mediante la *reflexión total atenuada* (ATR) [23]. Brevemente, en ATR se hace incidir un haz de luz en un medio denso con constante dieléctrica ϵ_1 con un ángulo θ , mayor al ángulo crítico θ_c , hacia un medio menos denso, con constante dieléctrica ϵ_2 , Fig. 2.1.1. Aunque el haz reflejado no pierde energía neta a través de la interfase bajo las condiciones ATR, si pierde intensidad de campo eléctrico mediante una *onda evanescente* hacia el medio del índice de refracción inferior, la cual tiene la misma longitud de onda del haz incidente. Además, si se coloca un medio absorbente, es decir un metal, la componente polarizado p de la onda del campo evanescente (las componentes del campo eléctrico que se encuentra en el plano de incidencia) puede penetrar en la capa metálica y excitar los SP en la interfase metal/dieléctrico [8]. La proyección del vector de onda de la luz, k'_x , sobre la interfase (Fig. 2.1.2 (a)) en el eje x es

$$k'_x = (\sqrt{\epsilon_0}\omega/c)\sin\theta. \quad (2.1.1)$$

La onda de luz se propaga en el prisma e incide en la película metálica, por lo tanto una parte de la luz se refleja y otra se propaga en el metal en la forma de onda evanescente. Si el espesor de la

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS DEL SENSOR SPR

2.1. ACOPLAMIENTO DE LA ONDA EVANESCENTE Y LOS PLASMONES DE SUPERFICIE

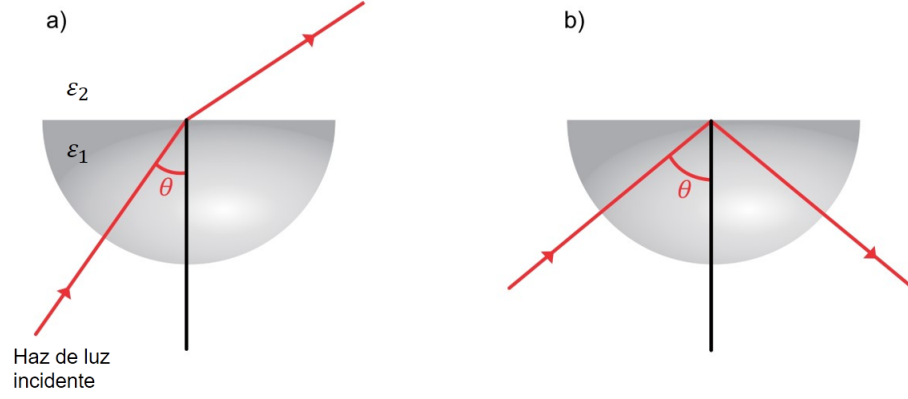


Figura 2.1.1. a) Luz pasando desde un medio denso, con constante dieléctrica ϵ_1 , con ángulo $\theta < \theta_c$ respecto a la normal del plano que separa a los medios, a un medio poco denso, con constante dieléctrica ϵ_2 , tal que $\epsilon_1 > \epsilon_2$ y b) la luz incidente tiene un ángulo $\theta > \theta_c$ se crea el efecto ATR y la luz no pasa al medio menos denso [23].

película metálica d , es lo suficientemente delgado (< 100 nm, VIS-NIR, ver sec.1.3.2) entonces la onda evanescente penetra la película metálica y se acopla al SPs en la otra interfase (1/2 en la Fig. 2.1.2 (a)), y por lo tanto la excitación de los SPs se manifiesta como un mínimo en la intensidad de la luz reflejada cuando se cambia el ángulo de incidencia θ . De esta forma los SPs con constante de propagación k'_x entre las líneas de luz y el dieléctrico con mayor índice de refracción pueden ser excitados, Fig. 2.1.2 (b).

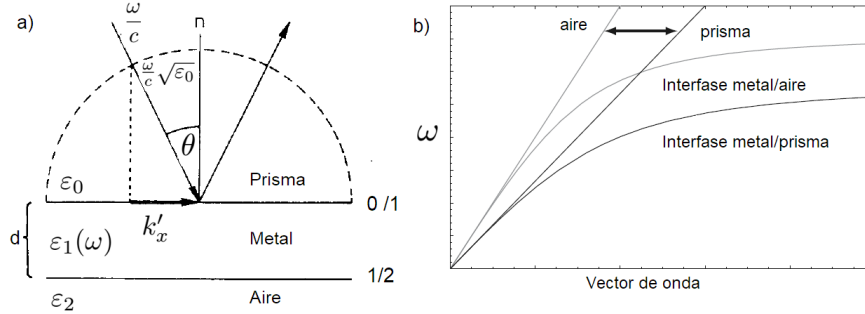


Figura 2.1.2. a) Proyección del vector de onda k de la luz en el eje x dado por $k'_x = (\sqrt{\epsilon_0}\omega/c)\sin\theta$ [3] y b) relaciones de dispersión para una interfase aire/metal/dieléctrico y prisma/metal/dieléctrico junto con sus relaciones de dispersión de la luz viajando en el dieléctrico respectivamente. Únicamente las constantes de propagación entre las líneas de luz del aire y del prisma son accesibles [1].

Sea el vector de onda del plasmón β (sin la presencia del prisma) y $\Delta\beta$ la correspondiente a los efectos de la película metálica y el prisma. Por lo tanto para el acoplamiento entre la onda evanescente con vector de onda k_x^e y el SP, las constantes de propagación deben ser iguales

$$k_x^e = \frac{2\pi}{\lambda} \eta_p \sin\theta = \Re(\beta) + \Re(\Delta\beta) = \Re\left(\frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}}\right) + \Re(\Delta\beta) \quad (2.1.2)$$

con η_p el índice de refracción del prisma, ϵ_d la constante dieléctrica del medio dieléctrico del lado opuesto al prisma y ϵ_m la función dieléctrica de la película metálica. Considerando un índice de

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS DEL SENSOR SPR

2.1. ACOPLAMIENTO DE LA ONDA EVANESCENTE Y LOS PLASMONES DE SUPERFICIE

refracción efectivo para la onda evanescente (n_{eff}^e) y para el SP (n_{eff}^{SP}) que toma en cuenta los efectos del sustrato introducidos por $\Delta\beta$, la ecuación anterior se escribe como [48]

$$n_{eff}^e = n_p \sin\theta = n_{eff}^{sp} = \Re \left[\sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}} \right] + \Re(\Delta\beta)\lambda/2\pi. \quad (2.1.3)$$

Para una configuración Prisma (BK7)/oro/Agua, la condición de acoplamiento se cumple, para un cierto ángulo, el cual incrementa al disminuir la longitud de onda [48].

Considerando despreciable la influencia del prisma en la constante de propagación del SP, $\Delta\beta \rightarrow 0$, la ec. (2.1.2) se simplifica a [22]

$$\sqrt{\varepsilon_p} \sin \theta_{spr} = \Re \left(\sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}} \right) \quad (2.1.4)$$

Para el sistema prisma/película de oro/medio dieléctrico, la reflexión de la intensidad de la luz (sec. 1.6 y ec. (1.6.7), se tiene

$$\hat{r} = \frac{\hat{r}_{p,1} + \hat{r}_{1,2} e^{i\hat{\beta}}}{1 + \hat{r}_{p,1} \hat{r}_{1,2} e^{i\hat{\beta}}} \quad (2.1.5)$$

en donde

$$\hat{\beta} = i(2k_{1,z}d_1) \quad (2.1.6)$$

con $k_{1,z}$

$$k_{1,z}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} - k_x^2 = \frac{\omega^2}{c^2} - \varepsilon_p \left(\frac{\omega}{c} \sin(\theta) \right)^2 \quad (2.1.7)$$

y

$$\hat{r}_{j,k} = \frac{\frac{\sqrt{\varepsilon_j - \varepsilon_p \sin^2 \alpha}}{\varepsilon_j} - \frac{\sqrt{\varepsilon_k - \varepsilon_p \sin^2 \alpha}}{\varepsilon_k}}{\frac{\sqrt{\varepsilon_j - \varepsilon_p \sin^2 \alpha}}{\varepsilon_j} + \frac{\sqrt{\varepsilon_k - \varepsilon_p \sin^2 \alpha}}{\varepsilon_k}} \quad (2.1.8)$$

donde $\hat{r}_{p,1}$ se obtiene por

$$\hat{r}_{p,1} = \frac{\frac{\cos(\alpha)}{n_p} - \frac{\sqrt{\varepsilon_1 - \eta_p^2 \sin^2 \alpha}}{\varepsilon_1}}{\frac{\cos(\alpha)}{\eta_p} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1 - \eta_p^2 \sin^2 \alpha}}{\varepsilon_1}} \quad (2.1.9)$$

En la Fig. 2.1.3, se muestra la reflexión calculada para un sensor SPR en la configuración Kretschmann-Raether, variando el espesor de la película de oro ($d_{Au} = 25, 45, 70$ nm), donde la película de oro se encuentra entre un prisma ($\eta_p = 1.76$, BK7) y aire ($\eta_d = 1$). Los valores para la función dieléctrica del oro, ε_{Au} , se tomaron de la literatura [37]. De la condición de acoplamiento de la ec. (2.1.4) se puede deducir el ángulo al cual se tendrá el mínimo de luz reflejada θ_{spr} para un sistema de 3 medios. Para la reflexión calculada en la Fig. 2.1.3, se determinó un mínimo en un ángulo de $\theta_{spr} = 36.43^\circ$, mientras que con la ec. (2.1.5) se obtiene $\theta_{spr} = 36.616^\circ$. Dado que los valores experimentales de ε_m para el oro no se conocen de forma exacta, genera una variación de hasta 10% en los coeficientes de Fresnel para un sensor SPR [3]. En el ejemplo anterior el medio dieléctrico en contacto con la película de oro, fue aire sin embargo nos interesa usar diferentes medios dieléctricos, que pueden ser soluciones a diferentes concentraciones de interés. Los componentes principales de un sensor SPR se dividen en:

- *Sistema óptico*: Láser HeNe polarizado tipo p y estabilizado en frecuencia e intensidad y componentes ópticas en la que los SP son excitados en función del ángulo de incidencia θ vs la intensidad reflejada R .

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS DEL SENSOR SPR
2.1. ACOPLAMIENTO DE LA ONDA EVANESCENTE Y LOS PLASMONES DE SUPERFICIE

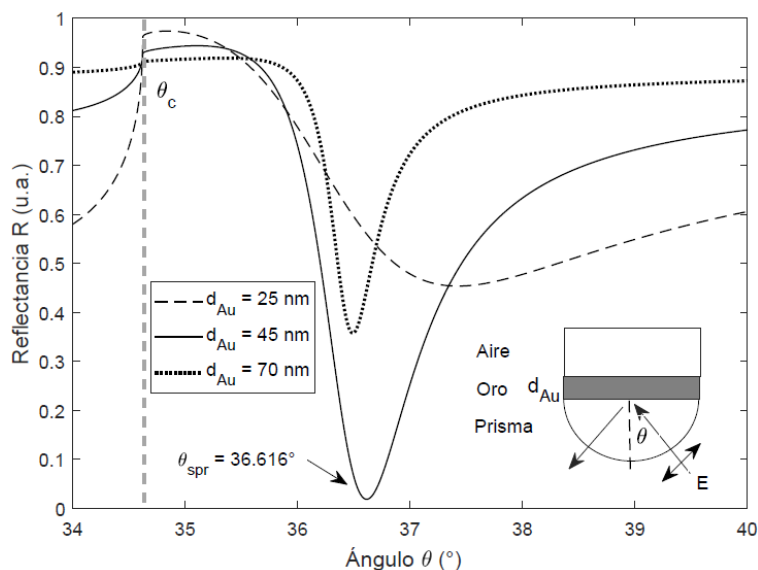


Figura 2.1.3. Curva SPR de reflectancia vs ángulo de una película de oro para 3 fases, formado por prisma /película de oro/aire. La película de oro tiene espesores $d=25, 45$ y 70 nm. La longitud de onda del haz incidente es $\lambda = 633$ nm, láser de HeNe, los valores para la función dieléctrica de la película de oro son $\epsilon_{Au} = -11.67 + 1.18i$ [37], el aire tiene constante dieléctrica $\epsilon_d = 1$ y el índice de refracción del prisma es $n_p = 1.76$ (BK7). La línea discontinua vertical indica la posición del ángulo crítico θ_c

- *Medio de transducción:* Interrelaciona los dominios ópticos (película de oro/vidrio) y su anclaje covalente de una biomolécula sobre la película de oro (bio)químicos, es decir transforma cambios en la cantidad de interés (analito) en cambios en el índice de refracción que puede ser determinado por la curva de intensidad reflejada R vs ángulo de incidencia θ [19, 23].
- *Sistema electrónico:* Es el soporte de los componentes optoelectrónicos del sensor y permite la rotación del prisma y una cámara ccd que detecta los cambios de intensidad reflejada.

Por otra parte es importante conocer los rangos espaciales de sensado. En la sec. 1.3.2 se muestran las ecuaciones que permiten calcular la *longitud de propagación* L y la *profundidad de penetración* z_i . Debido a que estas cantidades son limitadas, el área de sensado coincide con el área donde se excitan los SP. La tabla 2.1 muestra características importantes en una interfase prisma/metal/agua. En ella se observa una fuerte concentración del campo EM en el dieléctrico (agua), por lo tanto la constante de propagación k_x es fuertemente afectada por los cambios del medio dieléctrico y consecuentemente las condiciones de resonancia, es decir θ_{spr} .

Existen dos parámetros importantes que determinan el rendimiento de un sensor SPR basado en el método *delectura del ángulo SPR*.

- *Sensibilidad:* Se define como la derivada del parámetro a monitorear (θ_{spr}) con respecto al parámetro a determinar (espesor de la película agregada, índice de refracción o la concentración de masa de las moléculas que se anclaron en el sensor).
- *Resolución mínima:* Es el cambio mínimo en el parámetro a ser determinado que puede obtener el sensor SPR. Está limitado por el ruido del sistema.

El rendimiento del sensor SPR se compara mediante el ancho de banda del espectro SPR. Entre más pequeño, mayor es la precisión de la detección pues permite una mayor precisión en la determinación del ángulo θ_{spr} [94]. Por lo tanto, si se desea mejorar el rendimiento de un sensor

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS DEL SENSOR SPR
2.2. CALIBRACIÓN DEL SENSOR

Tabla 2.1. Parámetros característicos de los SP en una interfase oro/agua [19].

Longitud de onda	$\lambda = 630nm$	$\lambda = 850nm$
Longitud de propagación L (μm)	3	24
Profundidad de penetración en el metal z_i (nm)	29	25
Concentración del campo en el dieléctrico (%)	85	94
Profundidad de penetración en el dieléctrico (nm)	162	400

SPR se debe optimizar el mínimo de reflectancia y minimizar el ancho de banda del espectro SPR. Este último es determinado por la función dieléctrica de la película metálica. Sin embargo, hacer más estrecha la curva puede implicar una mayor propagación del SP, por ende reducir el área de sensado. Para determinar el ancho del espectro SPR, se toma la anchura angular del espectro SPR en la correspondiente reflectancia $R = 0.5$; y se denota con $\delta\theta_{0.5}$ en algunos de los casos. El valor de reflectancia se toma mayor a 0.5 si la reflectancia mínima es alta. De esta forma, la exactitud de la detección se supone como inversamente proporcional a $\delta\theta_{0.5}$. Un parámetro que combina tanto el cambio en el ancho del espectro SPR y el cambio en el medio dieléctrico a medir en un sensor SPR es la relación señal-ruido (SNR), definida como

$$SNR = \frac{\delta\theta_{spr}}{\delta\theta_{0.5}}, \quad (2.1.10)$$

La cual debera ser maximizado para conseguir el máximo rendimiento del sensor basado en SPR.

2.2. Calibración del sensor

Sea una solución conocida con índice de refracción η y $\Delta\eta$ los cambios del índice de refracción de dicha solución a diferentes concentraciones, con respecto al parámetro de interés. El parámetro de interés puede ser el cambio del ángulo de resonancia $\Delta\theta_{spr}$, o el cambio en la reflectancia ΔR . Sea un sistema prisma/oro/solución agua + etanol, variando los valores del índice de refracción de acuerdo a la concentración de etanol (0, 5, 30, 50 y 100 %, Tabla 2.2). Empleando la condición de acoplamiento, ec. (2.1.4), es factible determinar el ángulo θ_{spr} (Fig. 2.2.1) y el correspondiente índice de refracción (Tabla 2.2). Se encuentra que al incrementar la concentración de etanol, el índice de refracción aumenta, y se presenta un corrimiento a la derecha del espectro SPR [94]. La calibración del sensor SPR se realiza tomando el ángulo SPR de la región lineal de dos soluciones con concentraciones cercanas de etanol, por ejemplo 0 y 5 % v/v. (Fig. 2.2.2 a).

Para un ángulo de incidencia θ fijo, en la región lineal izquierda, se observará un aumento en la intensidad de la luz reflejada a medida que aumenta la concentración de etanol en la solución. Mientras que, en la región lineal derecha se obtendrá un decremento en la intensidad de la luz reflejada en función del incremento de la concentración de etanol. La Fig. 2.2.2 (b), muestra la curva de diferencia (curva solida – curva discontinua) de las curvas SPR para las dos soluciones de agua ($\eta = 1.333$) y agua + 5 % etanol ($\eta = 1.336$). Un aumento en el índice de refracción de $\eta = 0.003$ produce un aumento en la intensidad de $\delta R = 0.1$ cuando $\theta = 54.58^\circ$. Por otra parte, la intensidad decrece $\delta R = 0.05$ cuando $\theta = 56.45^\circ$, teniendo el mismo cambio de índice de refracción. De forma similar se pueden calcular las curvas de diferencia para diferentes concentraciones de etanol, eligiendo ángulos en la región lineal para crear una curva del valor absoluto de las diferencias (δR) vs el cambio del índice de refracción ($\delta\eta$). Eligiendo un sólo ángulo de incidencia se determina el factor de proporcionalidad que relaciona el cambio en la intensidad de la luz reflejada y el cambio en el índice de refracción. Aunque esta relación no tiene unidades físicas, la unidad usada

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS DEL SENSOR SPR
2.2. CALIBRACIÓN DEL SENSOR

Tabla 2.2. Índice de refracción experimental [95], ángulo SPR e índice de refracción determinado, para diferentes concentraciones de etanol/agua; ángulo SPR θ_{spr} , calculado mediante simulación (tercera columna) e índice de refracción calculado mediante la condición de acoplamiento.

Concentración de etanol en agua (%)	Índice de refracción	θ_{spr} (modelo)	Índice de refracción (calculado)
0	1.333	55.46°	1.3346
5	1.336	55.68°	1.3376
30	1.3535	56.97°	1.3547
50	1.3610	57.53°	1.3619
100	1.3614	57.56°	1.3622

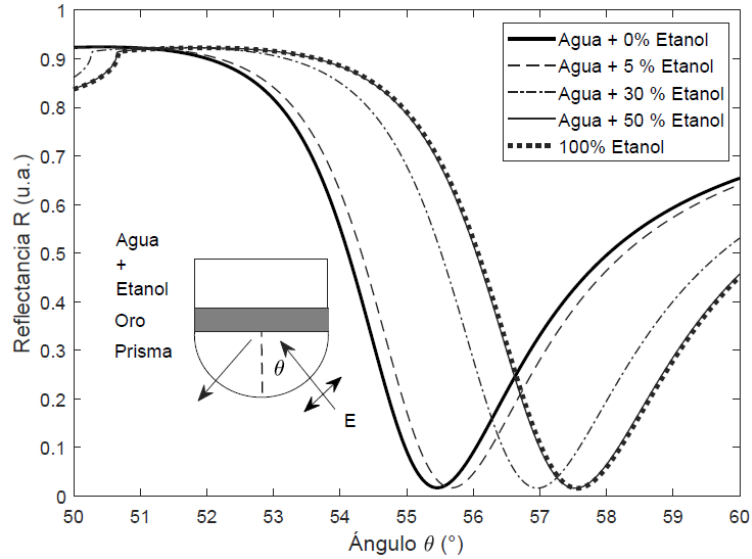


Figura 2.2.1. Simulación de la curva SPR de reflectancia vs ángulo para diferentes concentraciones de una solución de etanol en agua dadas en la tabla 2.2.

para cuantificar la resolución son los índices de refracción (RIU por sus siglas en inglés), y puede relacionarse ya sea al cambio de intensidad en la reflectancia [24]

$$\Delta R = s(\Delta\eta) \quad (2.2.1)$$

o con respecto al cambio del ángulo de resonancia [96]

$$\Delta\theta_{spr} = m(\Delta\eta). \quad (2.2.2)$$

La técnica SPR por lectura de ángulo, detecta cambios de RIU con alta sensibilidad ($<10^{-6}$) y en un tiempo de resolución de $\sim 1s$ [22], es decir con una resolución de hasta 10^{-4} grados [23]. Una forma de mejorar estas resoluciones es con el uso de NPs metálicas. Como se discutió en la sec. 1.3.4 a 1.3.11, las NPs metálicas tienen una alta sensibilidad al medio que los rodea, así como a su forma y tamaño. Se ha encontrado que un cambio en el índice de refracción $\Delta\eta = 0.1$ de NPs de plata

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS DEL SENSOR SPR
2.3. SENSOR SPR CON PELÍCULA BIAxIAL

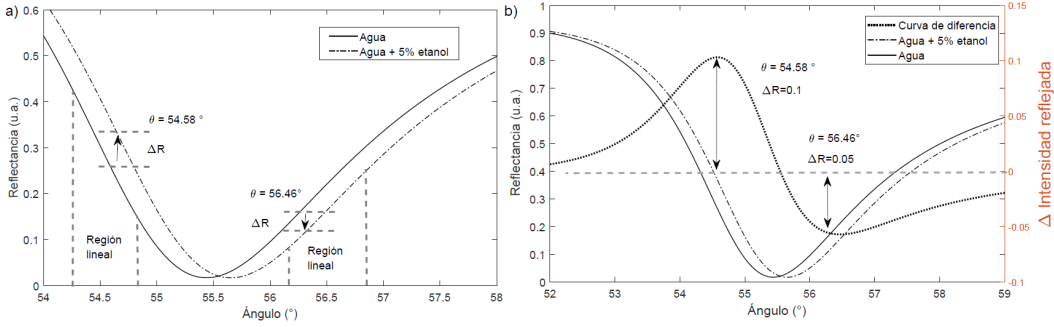


Figura 2.2.2. Selección de dos curvas SPR de reflectancia vs ángulo para las soluciones agua y agua +5 % etanol de la Fig. 2.2.1 en (a) se muestra la región lineal y en (b) se muestra la curva de diferencia entre las curvas de (a) en una escala expandida

produce un corrimiento en el modo LSP de 20 nm [94]. Además si se colocan de forma ordenada las NPs, los modos LSP de ellas pueden acoplarse al modo SP de la interfase metal/dieléctrico de forma constructiva, aumentando la intensidad del campo eléctrico, por lo tanto llevando a un espectro SPR mas estrecho y un cambio en el ángulo θ_{spr} [93].

2.3. Sensor SPR con película biaxial

Una forma de calcular la respuesta óptica para un sistema de películas isotrópicas con una película biaxial (en nuestro caso una monocapa de AuNRs), es mediante la ecuación de Airy para materiales isotrópicos y la ec. (1.7.3). En el caso de cinco medios, donde uno es anisotrópico, la reflexión será

$$\hat{r}_{12345}^p = \frac{\hat{r}_{12}^p + \hat{r}_{2345}^p e^{-2i\hat{\beta}}}{1 + \hat{r}_{12}^p \hat{r}_{2345}^p e^{-2i\hat{\beta}}} \quad (2.3.1)$$

con

$$\hat{r}_{12}^p = \frac{\cos(\theta_1)/n_1 - \sqrt{\varepsilon_2 - \varepsilon_1 \sin^2 \theta_1}/\varepsilon_2}{\cos(\theta_1)/n_1 + \sqrt{\varepsilon_2 - \varepsilon_1 \sin^2 \theta_1}/\varepsilon_2} \quad (2.3.2)$$

$$\hat{r}_{2345}^p = \frac{\hat{r}_{23}^p + \hat{r}_{345}^p e^{-2i\hat{\beta}}}{1 + \hat{r}_{23}^p \hat{r}_{345}^p e^{-2i\hat{\beta}}} \quad (2.3.3)$$

donde \hat{r}_{23}^p está dado de forma similar por la ec. (2.3.2), adaptando los subíndices correspondientes y \hat{r}_{345}^p está dado por la ec. (1.7.3).

En la Fig. 2.3.1, se muestra la curva de reflectancia de un sensor SPR añadiendo una capa uniaxial (se puede usar la suposición de que para esferoides prolatos los componentes principales del tensor dieléctrico cumplen $\varepsilon^{x'} = \varepsilon^{y'} \neq \varepsilon^{z'}$) de forma directa en el sustrato de oro, sec. 1.4 y ec. 1.8.16 [75, 93].

Para AuNRs con una RA = 4, b= 10 nm, a = 40 nm, constante dieléctrica del agua $\varepsilon_d = 1.7689$ y fracción del volumen de los AuNRs $f = 0.4$, se determinó el comportamiento de la respuesta óptica cuando se varía el valor del espesor d_{Au} de la película metálica que recubre el sustrato (Fig. 2.3.1a) y el cambio del ángulo ϑ respecto de la película metálica (Fig. 2.3.1b). El ángulo ϑ , es aquel entre los ejes principales de los AuNRs x', z' y los ejes de la película metálica x, z , al rotar sobre el eje y . En ambos casos, se consideró la anisotropía [93]. Se observa que, la reflectancia decrece cuando se incrementa el espesor de la película metálica y que los AuNRs debe ensamblarse perpendicularmente a a película para que se obtenga la mayor reflectancia. Para un sensor SPR con capa orgánica de Poli(etilen-glicol) ditiol (PEG-Ditiol) de espesor 20 nm, factor de llenado $f = 0.3$ y película de oro de 30 nm, se varió la RA de los AuNRs (Fig. 2.3.2a). Se observa que

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS DEL SENSOR SPR
2.3. SENSOR SPR CON PELÍCULA BIAIXIAL

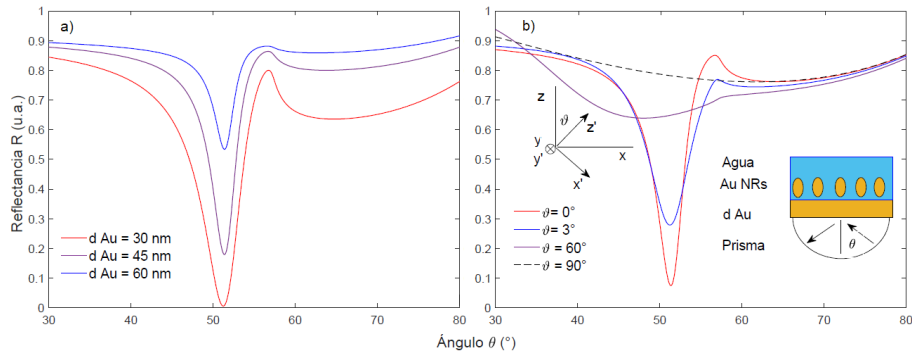


Figura 2.3.1. Curva SPR de reflectancia vs ángulo para un sistema prisma/película de oro/AuNRs/Agua, variando a) el espesor de la película de oro, d y b) variando el ángulo ϑ , que se encuentra al rotar sobre el eje y los ejes principales de los AuNRs como se muestra en el diagrama.

cuando la RA se incrementa, el correspondiente ángulo también incrementa y se ensancha el pico de la reflectancia. Cuando el espesor de la película orgánica de PEG varía (10, 20, 30 y 40 nm), con $f = 0.5$ y película de oro de 50 nm (Fig. 2.3.2.b), el ángulo disminuye conforme aumenta el espesor de la película orgánica. Los valores empleados en estas simulaciones correspondieron a aquellos donde se obtuvo un mejor perfil del espectro SPR. En las Figs. 2.3.3 y 2.3.4 (a), se muestra la

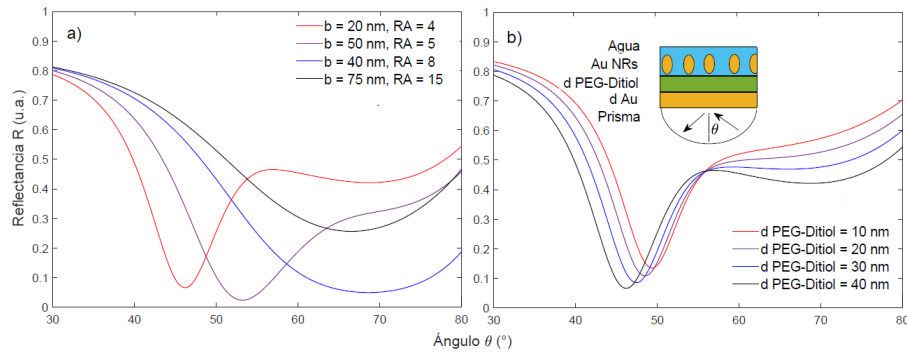


Figura 2.3.2. Sensor formado por prisma/película de oro/PEG-Ditiol/agua variando a) RA de los AuNRs, con fracción de llenado $f = 0.3$, manteniendo fijo el espesor de la capa de PEG-Ditiol, y el espesor de la película de oro en 20 nm y 30 nm respectivamente y b) variando la capa de PEG-Ditiol, manteniendo la RA de los AuNRs en ~ 3 , mientras que el espesor de la película de oro se mantuvo en 50 nm y con una fracción de llenado $f = 0.5$.

curva de reflectancia para el sensor SPR analizado en la Fig. 2.3.2, variando la fracción de llenado y el espesor de la película de oro. A diferentes fracciones de llenado, se generan espectros SPR distintos.

En las simulaciones desarrolladas se encontraron algunos parámetros adecuados que permiten obtener espectros SPR con un mejor perfil, es decir un menor valor en $\delta\theta_{0.5}$. Se encontró que una fracción de llenado $f = 0.5$, permite curvas con valles bien definidos. En la Fig. 2.3.4 (b) se muestra la simulación para el sensor analizado en la Fig. 2.3.2 variando la RA de los AuNRs, con fracción de llenado $f = 0.5$.

La curva de reflectancia usando los datos ε_{eff}^γ , calculados con la ec. (1.8.16) [75], se muestran en la Fig. 2.3.5 (a) corresponde a la simulación de la curva de reflectancia para 3 espesores dAu , manteniendo fijo lo demás, mientras que en la Fig. 2.3.5 (b) se varía el espesor del PEG-Ditiol. En

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS DEL SENSOR SPR
2.3. SENSOR SPR CON PELÍCULA BIAIXIAL

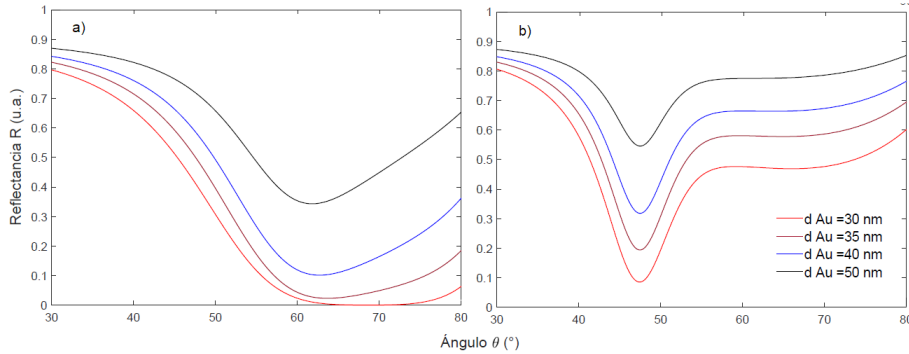


Figura 2.3.3. Curva SPR de reflectancia vs ángulo para el sensor mostrado en la Fig.2.3.2 con fracción de llenado a) $f = 0.2$ y b) $f = 0.3$. En cada gráfica se varió el espesor de la película de oro con los mismos incrementos mostrados, las dimensiones de los AuNRs fueron $a = 40\text{nm}$ y $b = 10\text{nm}$, el espesor de la capa de PEG-Ditiol se mantuvo en 30 nm .

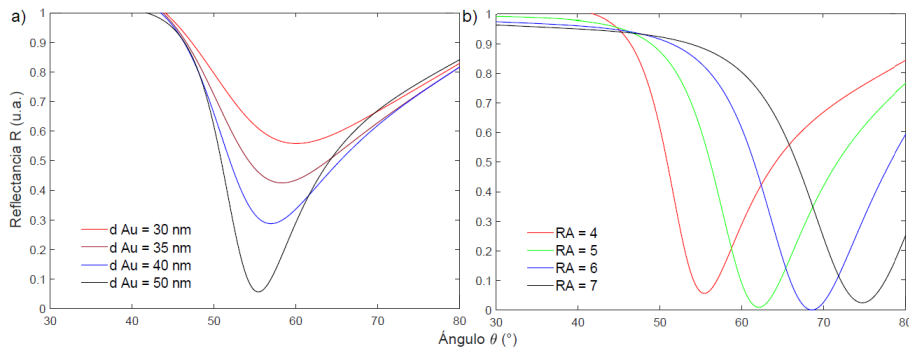


Figura 2.3.4. Curva SPR de Reflectancia vs ángulo para el sensor SPR usado en la Fig. 2.3.2, usando los siguientes parámetros: a) la fracción de llenado $f = 0.5$ y usando los mismos valores que se usaron en la Fig. 2.3.3 y b) variando la RA de los AuNRs, manteniendo fijos, $f = 0.5$, $d_{Au} = 50\text{ nm}$, $b=5$.

ambas gráficas se mantuvieron fijas las dimensiones de los AuNRs $a = 20$, $b = 5$ y la fracción de llenado fue $f = 0.2$.

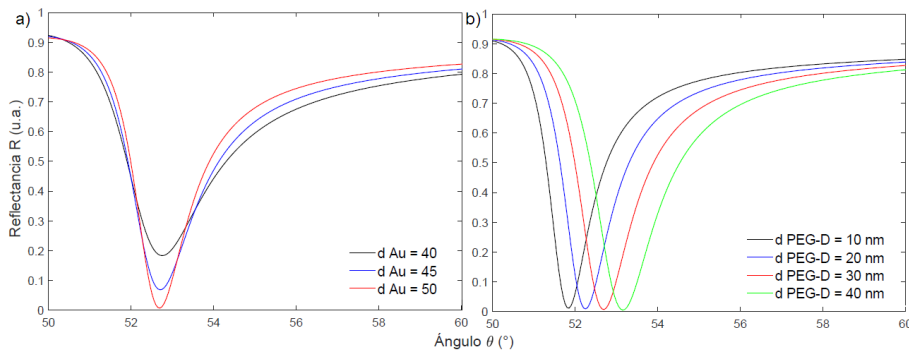


Figura 2.3.5. Curva SPR de reflectancia vs Ángulo para el sensor SPR presentado en la Fig. 2.3.2, variando a) el espesor de la película de oro, manteniendo un espesor de PEG-Ditiol de 30 nm y b) variando el espesor del PEG-Ditiol, con un espesor de la película de oro de 50 nm .

Capítulo 3

Desarrollo experimental

En este capítulo se presenta la metodología para la síntesis de AuNRs mediante el método de crecimiento de semilla, el proceso de funcionalización, autoensamblado y caracterización mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) y espectroscopia UV-VIS.

3.1. Síntesis y autoensamble de Nanorodillos de oro

Existen dos estrategias para sintetizar AuNPs, Fig. 3.1.1, la primera es conocida como top-down, en la cual se utiliza molienda o erosión de material volumétrico para obtener AuNPs. La segunda es conocida como bottom-up, es decir que se parte de los átomos de Au para generar agrupaciones de átomos de Au y finalmente obtener AuNPs con un tamaño uniforme. En esta última estrategia se parte de una sal de oro (normalmente Au(III)) y consiste en las siguientes fases:

1. **Nucleación:** El Au(III) se reduce formando átomos de Au(0), lo que genera pequeños agregados de átomos, debido a que la formación de partículas pequeñas está favorecida cinéticamente.
2. **Crecimiento:** Los pequeños núcleos de Au(0), que tienen una energía superficial muy elevada, se unen para aumentar el tamaño de la AuNP.
3. **Coalescencia:** Las AuNPs se unen entre sí rápidamente y coalescen. Esta etapa permite controlar el tamaño final de las AuNPs.

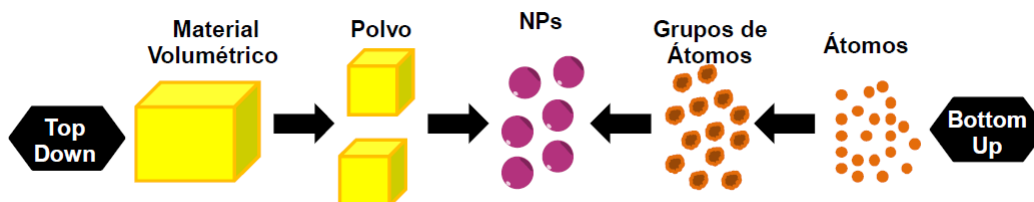


Figura 3.1.1. Representación esquemática de las dos principales estrategias que se utilizan para la obtención de AuNPs [97].

Posteriormente se pueden crecer las AuNPs, dando lugar a diferentes geometrías. Si se crecen sobre una dirección fija, se forman AuNPs con aspecto de rodillo (AuNRs). Para ello existen diferentes métodos que permiten establecer diferentes relaciones entre el ancho y largo (relación de aspecto), de los AuNRs. Algunos de ellos se pueden consultar en [98, 99]. En este trabajo de tesis se empleó el

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. SÍNTESIS Y AUTOENSAMBLE DE NANORODILLOS DE ORO

Método de crecimiento de semilla dada su simplicidad, alta calidad de nanoestructura así como un gran rendimiento producción [26, 27, 100]. Wiesner y Wokaun (1989) [101], reportaron la formación de coloides de oro con dimensiones diferentes en la forma de la partícula, al reducir soluciones de HAuCl_4 en la presencia de núcleos coloidales de oro pequeños. Las partículas resultantes mostraban un corrimiento hacia el rojo en el modo LSP de su espectro de absorbancia, en comparación a esferas de oro en el límite de Rayleigh ($kr < 0.1$, $k = 2\pi/\lambda$). El primer reporte de síntesis de nanorods por reducción de HAuCl_2 en presencia de un tensoactivo (CTAB, Fig. 3.1.2 (a)) que permite el crecimiento direccionado y la dispersión de las estructuras, fue reportado por Jana y colaboradores (2001) [26, 102]. Desde entonces, variantes de método para mejorar la relación de aspecto han sido propuestas. Entre ellas, el uso de iones de plata en la solución de crecimiento, eliminación del recubrimiento ácido en las semillas esféricas y sustitución por otros ácidos protectores [26, 103, 104]. El método de crecimiento de semilla se lleva a cabo por etapas [105]. En la primera

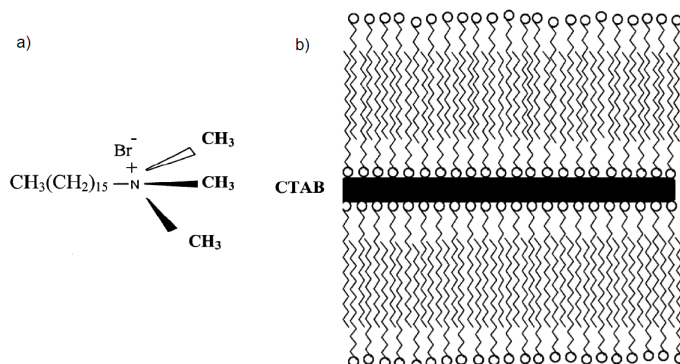


Figura 3.1.2. a) Estructura del CTAB y b) AuNR (rectángulo negro) recubierto de CTAB (enlace carbono-carbono) [102].

etapa se sintetizan nanopartículas esféricas (semilla), que serán usadas para fabricar los AuNRs durante un segundo crecimiento. El último paso es el sobrecrecimiento de los AuNRs, que permite obtener la relación de aspecto RA de interés, con desviaciones tan bajas como el 3% [82, 106].

Funcionalización y auto-ensamblado

En la mayoría de las aplicaciones, la síntesis de AuNRs coloidales debe permitir tanto su estabilidad tempral, como su acomplamiento electrostático o covalente a otras superficies, moléculas o estructuras [107, 108, 109]. Es decir, los AuNRs deben ser funcionalizados. El uso de concentraciones adecuadas de CTAB [15, 106], permite la formación de una bicapa estabilizadora alrededor de los AuNRs (ca 3.2 nm [110], Fig. 3.1.2 (a)). El mecanismo de estabilización consiste en la interacción electrostática entre la superficie negativamente cargada de oro (por la absorción de iones de Br^- o Cl^-) con el grupo amonio (NH_4^+) de CTAB, durante el proceso de síntesis, y que forma la primera capa. La segunda capa se forma dada la interacción carbono-carbono del CTAB, que deja expuesto el grupo amonio positivamente cargado [62]. Sin embargo, en aplicaciones de AuNRs como biosensores, nanoacarreadores, marcadores, entre otros, requieren además su funcionalización [108].

Una de las funcionalizaciones más empleadas es la química de tioles. En ella, se busca reemplazar el CTAB por un grupo tiol ($-\text{SH}$) tal que se genere un enlace Au-SH sobre los AuNRs [111]. Algunos mercaptanos, como el ácido mercaptoundecanoico ($\text{HS}(\text{HC}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$, MUA) han sido propuestos para tal efecto, con un paso intermedio de intercambio mediante algún polímero como el poli(etilenglicol) ($\text{C}_{2n+2}\text{H}_{4n+6}\text{O}_{n+2}$, PEG) [112], que actúe como barrera estérica temporal. Particularmente, los AuNRs con terminación grupo PEG-SH presentan alta estabilidad y biocompatibilidad, además de ser dispersables sin agregación en medios acuosos y en varios tipos de solventes orgánicos, por ejemplo etanol y acetona [62, 113]. La Fig. 3.1.3 muestra un ejemplo de autoensamblado empleando una funcionalización Ditiol (izquierda) que permite el autoensamble lado-lado o extremo-extremo

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. SÍNTESIS Y AUTOENSAMBLE DE NANORODILLOS DE ORO

(derecha).

Por otra parte, el ensamblado de AuNRs ha mostrado mucho interés debido al efecto de largo alcance en sus propiedades ópticas y electrónicas de los AuNRs en grupos o islas bien ordenadas, creando super-estructuras. El progreso desarrollado en las técnicas del ensamble de AuNRs, pueden separarse en 4 categorías: enlace de los AuNRs a una superficie, ensamble inducido por evaporación del solvente, conjunto accionado por polímero compuesto y montaje en fase de solución. En esta tesis el método de autoensamblado fue desarrollado por la técnica de evaporación de solvente, por lo tanto nos concentramos en este último. Diversas fuerzas capilares y flujo hidrodinámico se aplican en el proceso de evaporación de la solución, la concentración de los AuNRs se incrementa a medida que la evaporación ocurre, los AuNRs pueden concentrarse más en el borde de la gota (región de secado), lo que puede aumentar las interacciones interpartícula [114]. La evaporación de soluciones acuosas de AuNRs puede llevar a una auto-organización incluso en la ausencia de aditivos, cabe resaltar que mediante este método existe una larga tendencia de ensamblado lado-lado, sin embargo es importante tomar en consideración las condiciones necesarias para que el proceso de evaporación pueda llevar también a un proceso de autoensamblado de AuNRs, en este caso lado-lado, por ejemplo al aumentar la concentración de las moléculas de PEG-Ditiol, los AuNRs se autoensamblaran con ellos mismos de final-final a lado-lado [115]. En este trabajo realizamos transferencia de la fase acuosa a la fase orgánica descrito por Yang et. al. [28, 30].

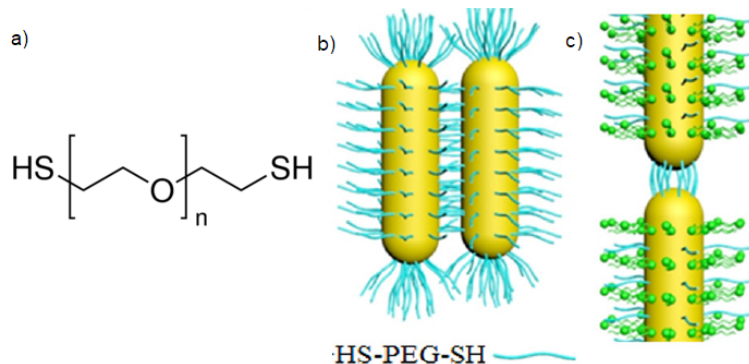


Figura 3.1.3. (a) Estructura química de la molécula PEG-Ditiol. Esquema de la unión de AuNRs (elipsoides prolatos color dorado) cubierto con CTAB (moléculas color verde) funcionalizados con PEG-Ditiol (línea color azul), (b) la alta concentración de PEG-Ditiol da lugar a una unión final-final y (c) la baja concentración de PEG-Ditiol, y las moléculas aún presentes de CTAB, dan lugar a una unión lado-lado [115].

Reactivos

Para la fabricación y funcionalización de AuNRs se emplearon: Bromuro de cetiltrimetilammonio (CTAB), ácido tetracloroáurico trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), nitrato de plata (AgNO_3), borohidruro de sodio (NaBH_4), ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), ácido mercaptosucínico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{S}_2$, MSA), bromuro de tetraoctilamonio (TOAB), clorobenceno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) y Poli(etilen-glicol) ditiol ($\text{HSCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{SH}$, $M_n = 3400$), todos adquiridos de Sigma-Aldrich. El material de vidrio empleado durante la síntesis fue lavado con agua regia y estirilizado. Para todas las soluciones acuosas se utilizó agua desionizada ($\rho = 18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ a 25°C).

Protocolo de síntesis de AuNRs

El proceso de síntesis, crecimiento, funcionalización y autoensamblado, se realizó en ambiente controlado (24°C , $\text{HR} \approx 60\%$).

El protocolo consta de 3 partes: 1) fase acuosa, 2) fase orgánica y 3) autoensamble de AuNRs.

1) Fase acuosa

- a) **Solución semilla.** A una solución de CTAB (5.0 mL, 200 mM, 32°C), disuelta por sonicación, se le agrega HAuCl_4 (5.0 mL, 0.5 mM) bajo agitación constante. A la solución resultante se

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. SÍNTESIS Y AUTOENSAMBLE DE NANORODILLOS DE ORO

agrega NaBH_4 (0.60 mL, 10 mM, 4°C , 5 min), la cual adquiere un color café brillante, por la formación de aniones $[\text{AuCl}_3\text{Br}]^-$. La solución resultante se conserva a 32°C hasta su uso.

- b) **Solución de crecimiento.** A una solución de CTAB (12.5 mL, 200 mM, 32°C) disuelta por sonicación, se le agrega AgNO_3 (0.30 mL, 4.0 mM) bajo agitación constante. A la solución resultante se le agrega HAuCl_4 (25.0 mL, 1.0 mM) la cual cambia a naranja brillante, Fig. 3.1.4. Posteriormente se agrega ácido ascórbico (0.35 mL, 78.8 mM) bajo agitación constante, cambiando la solución a incolora por la reducción de Au^{3+} a Au^+ .
- c) **Crecimiento de la solución semilla.** Se toma una alícuota de $35\ \mu\text{L}$ de la solución semilla y se agrega a la de crecimiento (36°C), observándose que la solución se torna gradualmente a azul intenso.
- d) **Sobrecrecimiento.** Se toman 15 mL de la solución con AuNRs previamente sintetizada y se le agrega ácido ascórbico (78.8 mM, $5\ \mu\text{L}/5\ \text{min}$ por goteo controlado), tornándose la solución ligeramente verdosa. Bajo éstas condiciones, la relación de aspecto (AR) esperada es ~ 2.5 .
- e) **Concentración** Se toma una alícuota de 7.5 mL de la solución de AuNRs y se concentran por centrifugación (14 Krpm, 5 min, 32°C) a 3 mL, quedando a una concentración de 2.5x.
- f) **Lavados** Se realizan tres lavados con agua desionizada (4 min, 25°C) de tal forma que la concentración del CTAB sea de 0.2 mM. Para que la transferencia a la fase orgánica sea posible la concentración de CTAB debe ser $100 < \mu\text{M}_{\text{CTAB}} < 350$.



Figura 3.1.4. Fotografía de parrilla con agitación magnética, sobre ella se encuentra un vaso de precipitado en donde se realiza la síntesis de los AuNRs.

2) Fase orgánica

A 3 mL de la solución lavada de AuNRs, se le agrega una solución de Ácido Mercaptosucínico desprotonado (3 mL, 10 mM) y bajo agitación vigorosa.. Agregar una solución de TOAB (1.5 mL, 50 mM) en clorobenceno, vortizando hasta su separación ($\sim 5\text{min}$), Fig. 3.1.5.

3) Autoensamblado de AuNRs

- a) **Funcionalización de sustratos de Au/vidrio** Sustratos de vidrio con película de oro (Fig. 3.1.6) son cortados y lavados en solución piraña ($2\text{H}_2\text{O}_2:3\text{H}_2\text{SO}_4$). La solución para



Figura 3.1.5. Solución de AuNRs: a) antes y b) después de transferir de la fase acuosa a la fase orgánica [28].

funcionalizar las superficie se prepara empelando PEG-Ditiol 3400 (15 mL, 1mM, 24°C) disuelta por sonicación. En esta solución se sumerge el sustrato con película de oro por 18 hrs.

- b) **Superestructura** Una vez funcionalizado el sustrato de Au/vidrio se toma una alícuota de $2.5\mu\text{L}$ de solución de AuNRs en clorobenceno y se deposita sobre el sustrato, tal que se genere el autoensamble de forma espontánea (28°C, HR = 75 %).



Figura 3.1.6. Sustratos de vidrio con película de oro.

3.2. Técnicas de caracterización empleadas

3.2.1. Espectroscopía UV-Vis

Para que se produzca la absorción de radiación, la energía de los fotones excitadores debe coincidir exactamente con la diferencia de energía entre el estado fundamental y uno de los estados excitados de las especies absorbentes [116]. Debido a que estas diferencias de energía son características para cada especie, el estudio de las longitudes de onda de la radiación absorbida proporciona un medio para caracterizar los componentes de una muestra de interés.

El método cuantitativo basado en la absorción requiere de dos medidas de la potencia de la radiación EM: una antes de que el haz haya pasado a través del medio que contiene al analito (P_0), y la otra, después (P). Se define la absorbancia de un medio como [116]

$$A = \log \frac{P_0}{P}. \quad (3.2.1)$$

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS

Es decir, la absorbancia de un medio aumenta cuando la atenuación de la radiación EM o del haz, se hace mayor. En la espectroscopía UV-Vis, la luz empleada es lo suficientemente energética tal que puede excitar electrones a niveles energéticos más altos. En la determinación de las longitudes de ondas de las bandas plasmónicas (LSP) en modo transversal y longitudinal de los AuNRs sintetizados en esta tesis, se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis con un paso del haz de luz de Xenon de 10 mm (NanoDrop One, ThermoScientific, Fig. 3.2.1 a). Se tomó una alícuota de 750 μL de AuNRs, y se transfirió sobre una cubeta de cuarzo, Fig. 3.2.1 (b), la cual se mantuvo a una temperatura de 32°C.

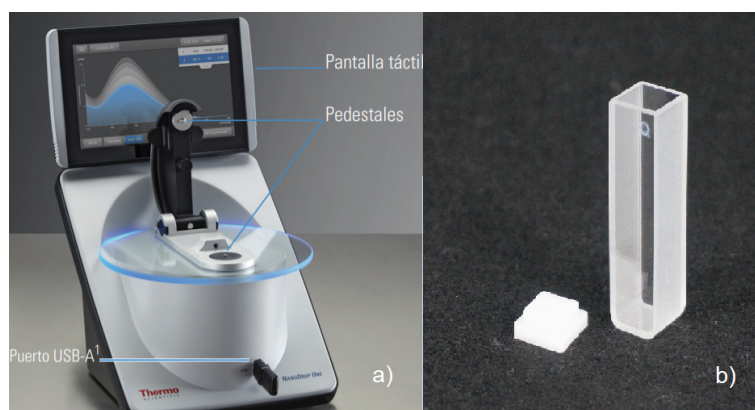


Figura 3.2.1. a) Espectrofotómetro *NanoDrop One Thermo Scientific*, señalando sus componentes principales. b) cubeta de cuarzo.

3.2.2. Microscopía de fuerza atómica

La caracterización morfológica fue realizada por microscopía de fuerza atómica (AFM). AFM forma imágenes de la topografía de las superficies, utilizando una sonda o micropalanca. Esta recorre la muestra haciendo una exploración línea por línea, es decir escanea la muestra en función de la posición generando una imagen (Fig. 3.2.2 (a)).

De forma típica, los microscopios AFM se conforman de una punta de radio micro o nanométrico, con un trampolín cantilever de unos pocos nanómetros, localizados cerca del final de un cantilever elástico de material piezoeléctrico. La punta se acerca a la muestras, hasta establecer una interacción atractiva o repulsiva. Esta fuerza provoca una deflexión del cantilever y por ende una corriente proporcional a la fuerza de flexión, que será registrada en el sistema electrónico del equipo, mientras que de forma sincronizada, un láser se refleja desde la parte posterior del cantilever en un fotodiodo sensible a la posición. La posición relativa entre la punta y la muestra se controla por un circuito de retroalimentación, que maneja los escáneres piezoeléctricos, en función de la desviación del cantilever. Dependiendo en el tipo de medida y el material de la muestra, se puede usar el equipo AFM en varios modos operativos. Dentro de los más comunes para adquirir imágenes topográficas de la muestra, se encuentran: contacto, no contacto y tapping. Este último se utilizó en ésta tesis, pues en este modo la punta no está en contacto continuo con la superficie de la muestra sino en contacto intermitente o discreto [75]. Sin embargo, no es posible alcanzar resolución atómica. Para caracterizar los AuNRs sintetizados (sin transferir a la fase orgánica) se autoensamblaron sobre un sustrato de vidrio con película metálica (AFM, *Park XE7 Park Systems*, Fig. 3.2.2 (b))

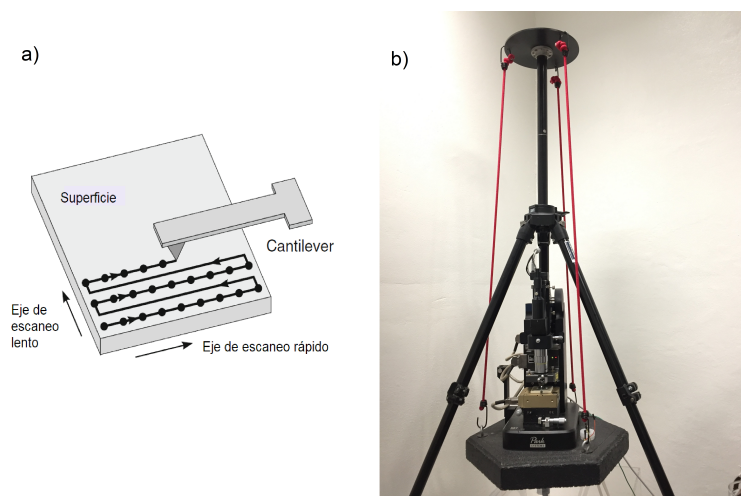


Figura 3.2.2. a) Escaneo típico mediante un cantilever de AFM. La muestra es escaneada línea a línea en el eje rápido, mientras que la interacción entre la punta y la muestra es medida como un conjunto de puntos discretos (puntos color negro). Al final de cada escaneo, la punta es dirigida sobre el eje lento y llevada de vuelta al comienzo de la línea [75]. b) Fotografía de un microscopio de fuerza atómica *Park Systems*, modelo *Park XE7*, utilizado para la caracterización de los AuNRs sintetizados.

Capítulo 4

Resultados y discusiones

En este capítulo mostramos los resultados y discusiones de la síntesis de AuNRs por el método de crecimiento de semilla. Se muestra la caracterización de la solución coloidal de los AuNRs, mediante espectroscopía UV-Vis, así como una comparación con un modelo teórico-computacional. Posteriormente, se muestra la caracterización por AFM en modo tapping, de los AuNRs depositados sobre un sustrato de vidrio cubierto por una capa delgada de oro. Finalmente, se muestra el resultado de simulaciones computacionales realizados para la curva de reflectancia vs ángulo para un sistema SPR con una monocapa de AuNRs, así como la comparación con un sensor SPR convencional.

4.1. Síntesis de Nanorodillos de oro

Los AuNRs, sintetizados por el método de crecimiento de semilla, es un proceso de 96 h que incluye la preparación de la solución semilla (Fig. 4.1.1), la solución de crecimiento (Fig. 4.1.2 (a-e)), el sobrecrecimiento (Fig. 4.1.2 (f)) y concentrado/lavado de los coloides (Fig. 4.1.2 (g)), en coocordancia con reportes previos [18].



Figura 4.1.1. Solución semilla utilizada en la síntesis de AuNRs.

También se analizó la dependencia de la temperatura en la solución de AuNRs. Para ello se sintetizaron 3 soluciones idénticas de AuNRs, siendo distintas únicamente por la temperatura a la cual se mantuvieron durante el proceso de síntesis. Las tres temperaturas empleadas fueron: 25°C, 36°C y 52°C. El color de la solución con mayor temperatura cambió al característico color morado de forma muy rápida ($\sim 25min$) después de agregar la solución semilla en la solución de crecimiento. Las otras dos soluciones restantes presentaron tonalidades azul intenso, como se muestra en las Figs. 4.1.3 y 4.1.4. La formación de una bicapa de CTAB, alrededor de los AuNRs permite su estabilización temporal. Ésta se forma ya que la superficie de oro está cargada negativamente debido a la absorción de los iones negativos de bromuro o de cloruro, mientras que el grupo principal amonio del CTAB, cargado positivamente, se une a la superficie del oro mediante una interacción

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. SÍNTESIS DE NANORODILLOS DE ORO

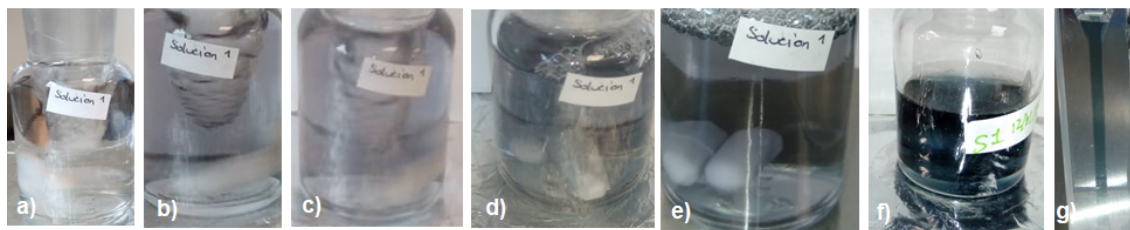


Figura 4.1.2. Fotografías de muestras de AuNRs sintetizados mediante el método de crecimiento de semilla. Después de agregar la solución semilla a la solución de crecimiento: a) 5 min, b) 10 min, c) 25 min, d) 40 min y e) 90 min. f) Se muestra la solución sobrecrecida y g) la solución final de AuNRs depositada en una cubeta.

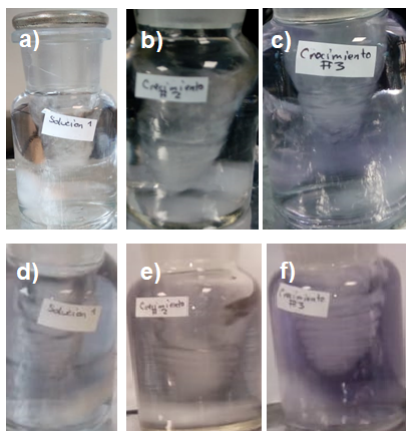


Figura 4.1.3. Fotografías de las soluciones de AuNRs con temperaturas de a) 25°C, b) 36°C y c) 52°C después de 5 min de agregar la solución semilla a la solución de crecimiento (crecimiento de AuNRs) y después de 25 min de iniciar el crecimiento de los AuNRs (d,e y f respectivamente)

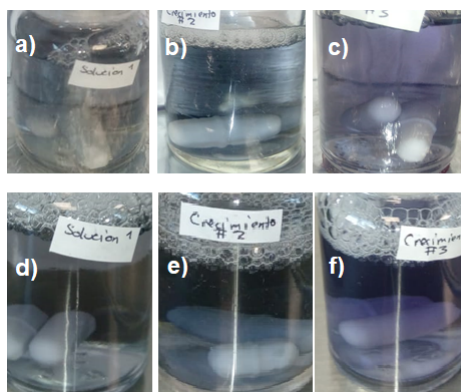


Figura 4.1.4. Soluciones de AuNRs con temperaturas de 25°C, 36°C y 52°C a (a, b, c) 60 min y (d, e, f) 90 min de iniciar el sobrecrecimiento.

electrostática, llevando a la formación de una capa interna, Fig. 3.1.2 (b). Por su parte, el extremo de la cadena de carbono es hidrofóbico por lo que otra capa de CTAB es formada. Dicho extremo hidrofóbico apunta hacia adentro e interactúa con la capa interna, mientras el grupo principal amonio se encuentra apuntando hacia fuera [26, 102]. Por lo tanto el proceso de lavados de los

AuNRs, para disminuir la presencia del CTAB, es muy importante. El proceso de centrifugado permite disminuir la presencia de CTAB, así como la concentración de los AuNRs para su lavado. La Fig. 4.1.5 muestra las soluciones coloidales después del proceso de lavado y concentrado a 13,000, 12,000 y 11,000 rpm. La muestra a mayor velocidad de centrifugación generó un botón, que no fue factible resuspender en solución acuosa, por lo cual fue despreciada ésta velocidad en las caracterizaciones.

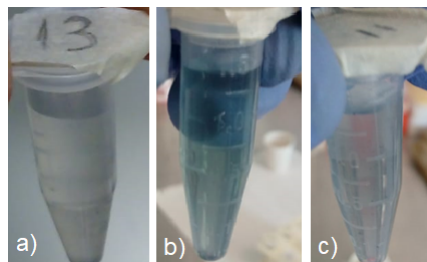


Figura 4.1.5. Soluciones de AuNRs concentrados y lavados usando una velocidad de centrifugación para el tercer lavado de a) 13, b) 12 y c) 11 Krpm.

La bicapa de CTAB es la responsable para estabilizar a los AuNRs en forma de coloide, pero para las aplicaciones de este trabajo, se realizó una funcionalización tipo lado-lado con ácido mercaptosucínico (MSA). En este proceso, el CTAB que recubre los AuNRs es reemplazado por moléculas de MSA en la superficie de los AuNRs, mediante la formación de un enlace $-SH$ de carga negativa [107, 108, 109]. Se han propuesto protocolos de dos etapas, introduciendo una capa de poli(etilen-glicol) (PEG) que tiene como objetivo proporcionar una estabilización estérica de los AuNRs durante la reacción de intercambio con los alcanotioles [112]. Los AuNRs con terminación grupo PEG-SH pueden actuar como una barrera estérica temporal, evitando así la agregación irreversible de los AuNRs y la sobre desestabilización de la bicapa protectora de CTAB [62].

4.2. Espectroscopía UV-Vis

Los espectros de absorción UV-Vis de la solución coloidal de los AuNRs sintetizados por crecimiento de semilla, se midieron para la solución semilla en el primer día y durante los tres días consecutivos de síntesis, Fig. 4.2.1. El espectro de la solución semilla es similar al reportado por algunos autores [104]. Por su parte, el espectro de absorción para los AuNRs crecidos (primer día), muestra la presencia de dos bandas de absorción correspondientes al modo LSP *transversal* ($\lambda_T=520$ nm) y al modo *longitudinal* ($\lambda_L=680$ nm), sec. 1.3.10, y por ende la formación de AuNRs [42, 43]. Se presentó el incremento en la absorbancia de los modos LSP de los AuNRs (línea discontinua), siendo mayor la contribución para el modo *longitudinal*, indicativo de alargamiento de los AuNRs. Debido a que los AuNRs de esta solución están cubiertos por una capa de CTAB, al realizar los lavados y concentrados de los AuNRs (línea punteada) se presentó un corrimiento al azul de 20 nm del modo LSP longitudinal, derivado de la dismutación de CTAB [21]. La solución final después de su concentración y lavado (cuarto día, línea continua) presentó un modo *transversal* en $\lambda_T=520$ nm y un modo *longitudinal* en $\lambda_L=630$ nm.

En la Fig. 4.2.2, se muestra el espectro de absorción en el rango visible para las soluciones sintetizadas con diferente temperatura, cuyas fotografías se muestran en la Fig. 4.1.4. El espectro obtenido muestra la presencia de AuNRs. Los AuNRs sintetizados a 15 y 36 °C, mostraron absorbancias LSP longitudinal y transversal similares en $\lambda = 517$ y 689 nm, respectivamente (4.2.2, líneas roja y azul). Sin embargo, para una temperatura de 50°C sólo se observa el pico transversal y se atenúa el pico longitudinal, característicos de los AuNRs. La Fig. 4.2.3, muestra el espectro de absorción en el rango visible, para las soluciones sintetizadas al variar la velocidad de centrifugación correspondientes a las soluciones presentadas en la Fig. 4.1.5. Dada la precipitación y formación

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES
4.2. ESPECTROSCOPIA UV-VIS

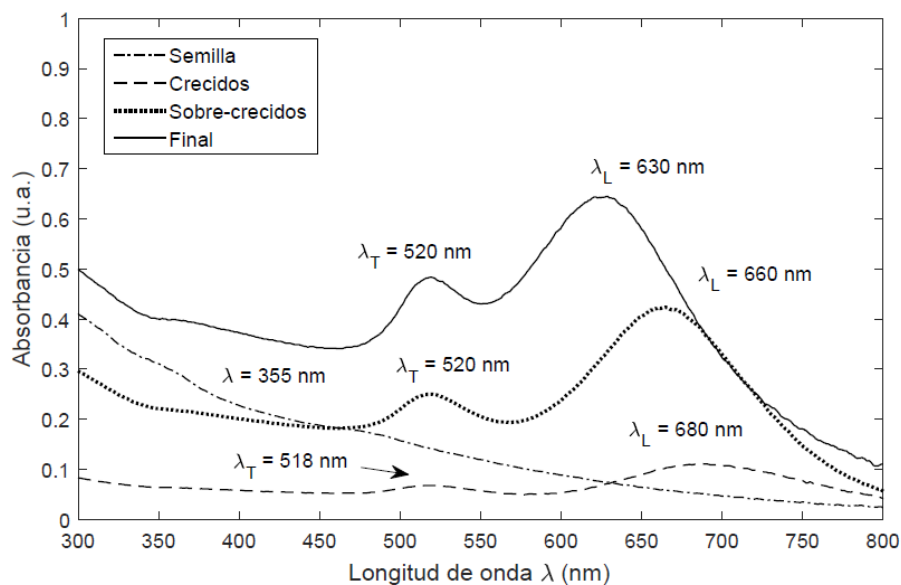


Figura 4.2.1. Espectros de absorción de AuNRs. Semilla (línea azul), crecidos (línea naranja), sobre-crecidos (línea amarilla) y lavados/concentrados (línea morada). Los máximos de longitud de onda de las dos bandas plamónicas mostradas corresponden a los modos LSP *longitudinal* y *transversal*, en el caso de la solución semilla (AuNPs esféricas) el espectro corresponde sólo a las transiciones interbanda.

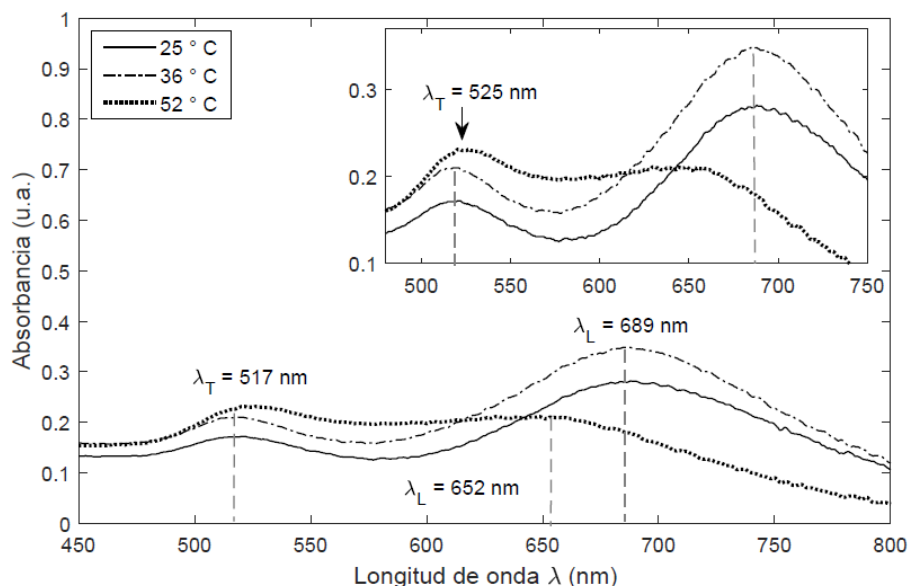


Figura 4.2.2. Espectro visible de soluciones de AuNRs sintetizados por el método de crecimiento de semilla a diferentes temperaturas, correspondiente a las fotografías presentadas en la Fig. 4.1.4 (d,e y f). El recuadro superior derecho muestra una ampliación del mismo espectro.

de un botón de los AuNRs cuando fueron centrifugados a 13,000 rpm, es que sólo se observó el espectro del medio acuoso en el cual se encontraban resuspendidas (línea punteada). Las otras dos

soluciones centrifugadas a 12,000 y 11,000 rpm presentan las características bandas plasmónicas LSP de los AuNRs (líneas punteada y continua, respectivamente). En su caso, se presentó un corrimiento al azul en la muestra centrifugada a 11,000 rpm, lo cual es consistente con el hecho de que se tenga una mayor capa de CTAB. La Fig. 4.2.4 muestra el espectro UV-Vis de los AuNRs y del sobrenadante obtenidos para la muestra que fue lavada y concentrada a 11,000 rpm. Se observa la presencia de AuNRs mediante la aparición de sus dos bandas características, en 520 y 630 nm, respectivamente. Entonces se propone una velocidad de centrifugación para el tercer lavado de 12 krpm, con el fin de obtener la mayor concentración de AuNRs sin una precipitación irreversible.

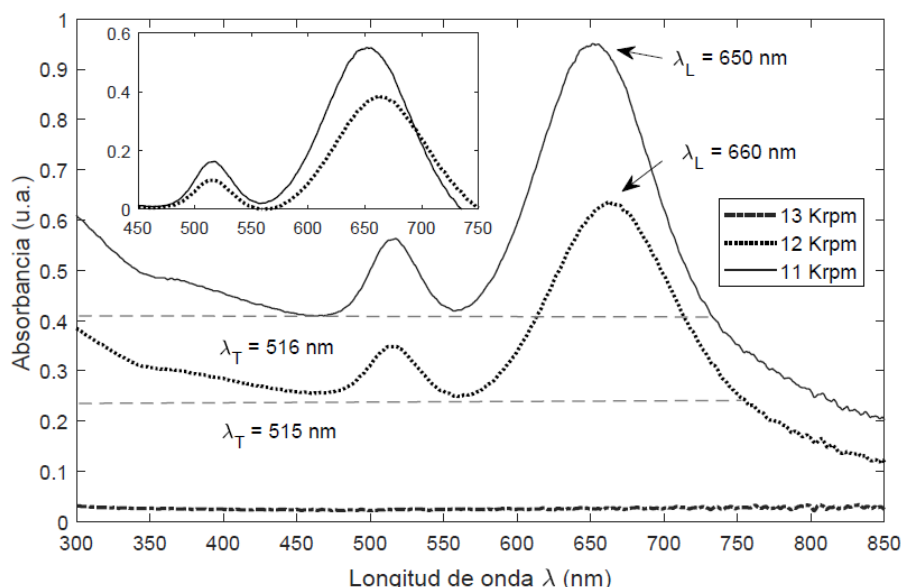


Figura 4.2.3. Espectro de absorción visible de las soluciones de AuNRs lavadas y concentradas con una velocidad de centrifugación en el tercer lavado de 13, 12 y 11 Krpm, respectivamente. Las fotografías de las soluciones se presentan en la Fig. 4.1.5.

En la Fig. 4.2.5 se muestra el espectro de absorbancia experimental tomado para la solución de AuNRs en el segundo día de síntesis, junto con la simulación usando la ec. (1.3.82) y usando la función dieléctrica para el oro, ϵ_{AuNRs} , corregida nanométricamente, dada por la ec. (1.2.32), con un radio $R = 20$ nm de NP. El espectro de absorbancia se calculó con la ec. (1.3.82), mientras que los factores geométricos L_γ , fueron calculados para $a = 25$ nm, $b = 10$ nm, $RA = 2.5$ de los AuNRs. Dichos valores fueron los que mejor se ajustaron a los resultados experimentales, tomando como medio agua. La presencia de los dos picos *transversal* en ~ 520 nm, y *longitudinal* en ~ 630 nm (Fig. 1.3.18), son confirmados por la simulación realizada. Sin embargo, se observa una contribución del pico transversal mayor de lo esperado. Eso es atribuido a la presencia de NPs esféricas que no crecieron. Además, que las curvas experimentales presentan un ancho medio mayor en sus bandas plasmónicas comparadas con las simulaciones. Esto indica cierto grado de dispersión en los RA de los AuNRs en concordancia con lo reportado en la literatura [42, 43].

4.3. Microscopía de Fuerza Atómica

Para realizar la caracterización de las muestras por AFM, se depositó una gota de solución de AuNRs, sobre un sustrato de vidrio con película delgada de oro. En la Fig 4.3.1 se muestra la micrografía realizada por AFM del sustrato de vidrio sin funcionalizar (a, b, c) antes y (d, e, f) después de depositar la película de oro para áreas de medición de 10×10 , 5×5 , $1 \times 1 \mu m^2$, de esta

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES
4.3. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

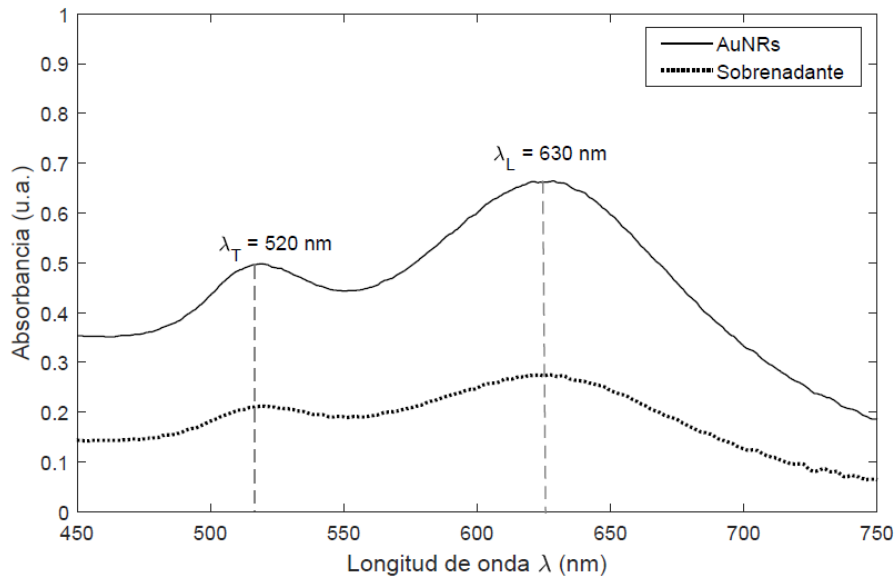


Figura 4.2.4. Espectro de absorción visible para una solución de AuNRs coloidales, utilizando en el tercer lavado una velocidad de 11 Krpm, junto con el sobrenadante de dicha solución antes de resuspender.

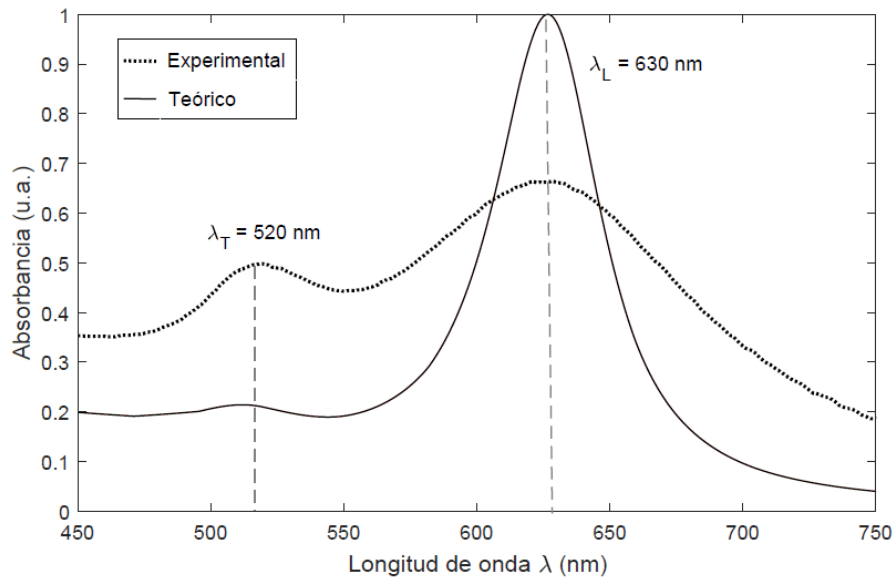


Figura 4.2.5. Espectro de absorción experimental (azul) vs teórico (morado) de los AuNRs sintetizados. Las líneas verticales discontinuas indican la longitud de onda máxima λ , en donde se encuentran los modos LSP *transversal* y *longitudinal*.

última micrografía se obtuvo la rugosidad media RM , para el sustrato de vidrio fue $RM = 0.524$ nm y para el sustrato de vidrio con película de oro fue $RM = 2.127$ nm. Por otra parte, las micrografías de las soluciones sintetizadas con velocidad de centrifugación de 11 Krpm, se muestran en la Fig. 4.3.2, para áreas de medición de 10×10 , 5×5 , $2 \times 2 \mu m^2$. Se observa el anclaje de nanoestructuras sobre la superficie de oro/vidrio, sin embargo, se presume aglomeración de AuNRs, por exceso de

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES
4.3. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

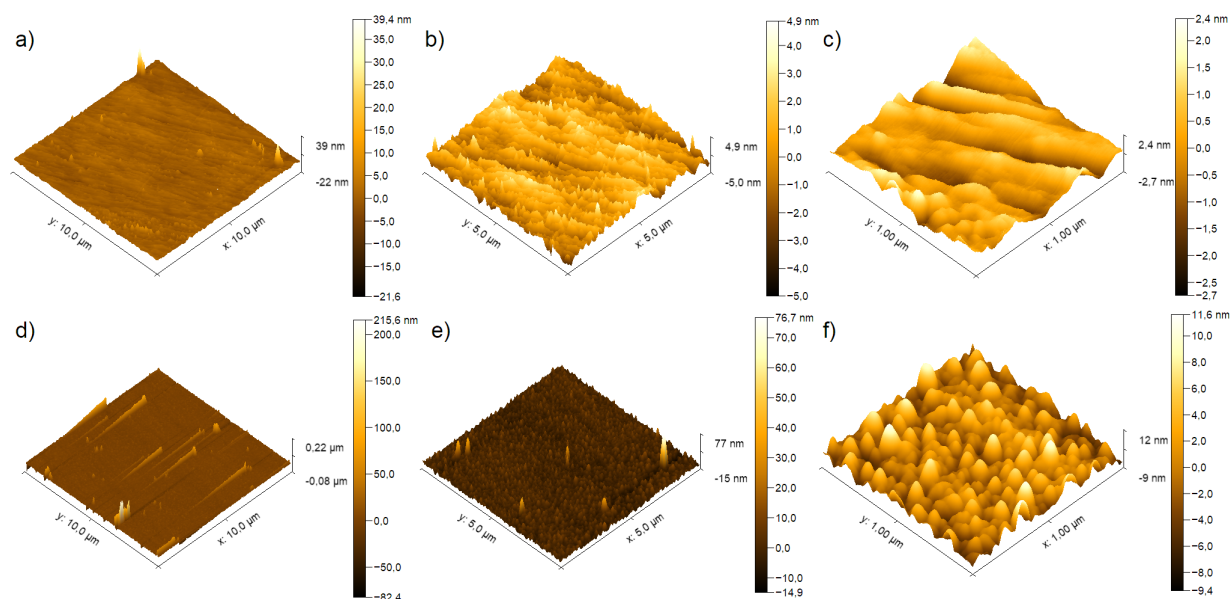


Figura 4.3.1. Micrografía de AFM para un sustrato de vidrio sin (a,b,c) y con película de oro (d,e,f) de 47.5 nm de espesor. Para c) se obtuvo una $RM = 0.524$ nm y para f) $RM = 2.127$ nm .

CTAB, durante el proceso de autoensamble. La Fig. 4.3.3 muestra la solución de AuNRs obtenidos

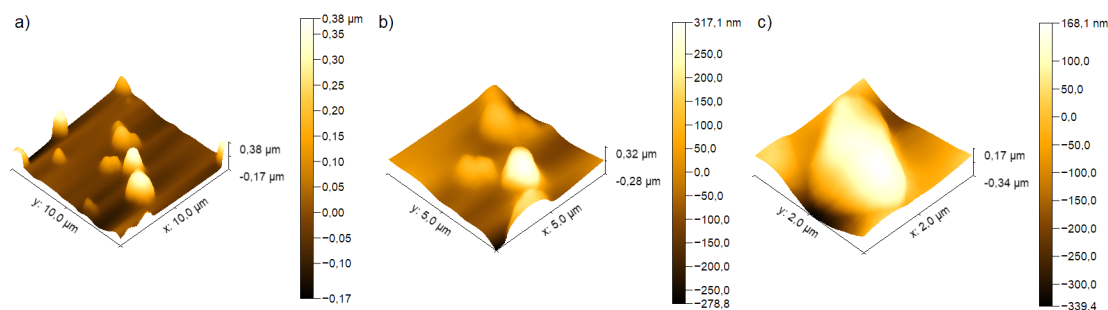


Figura 4.3.2. Micrografía de AFM para un sustrato de vidrio con película de oro de 47.5 nm (mismo que aparece en la Fig. 4.3.1) en el que se depositó $1\mu L$ de solución de AuNRs sintetizados por el método de crecimiento de semilla, utilizando en el último lavado una velocidad de 11 Krpm.

con $25^{\circ}C$ y $36^{\circ}C$, y autoensamblados sobre la superficie oro/vidrio, en ampliaciones 10×10 , 5×5 y $1 \times 1 \mu m^2$. Se observa, que en el caso de la muestra fabricada a $36^{\circ}C$, el factor de llenado fue mejorado, con respecto a las fabricadas a $25^{\circ}C$. Sin embargo, nuevamente se observa la formación de cluster de AuNRs que impiden determinar el tamaño promedio de partícula. Para tratar de modificar la formación de clusters durante el autoensamble de los AuNRs a la película de oro/vidrio, se autoensamblaron electrostáticamente los rods, sin crecimiento o sobre crecimiento (fase orgánica). La Fig. 4.3.4 (a) muestra la superficie de oro/vidrio sin funcionalizar, mientras que la Fig. 4.3.4 (b) la correspondiente al autoensamble electrostático sobre la película de oro/vidrio. Ambas micrografías tienen un área de medición de $1 \times 1 \mu m^2$. Para mayores áreas de medición no se aprecian los clusters formados por los AuNRs. En las micrografías se observa la presencia de grupos de AuNRs, sin embargo, es posible determinar la morfología individual de AuNRs, con morfología elipsoidal prolata. La posible explicación, es que existe una aglomeración de los AuNRs

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES
4.3. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

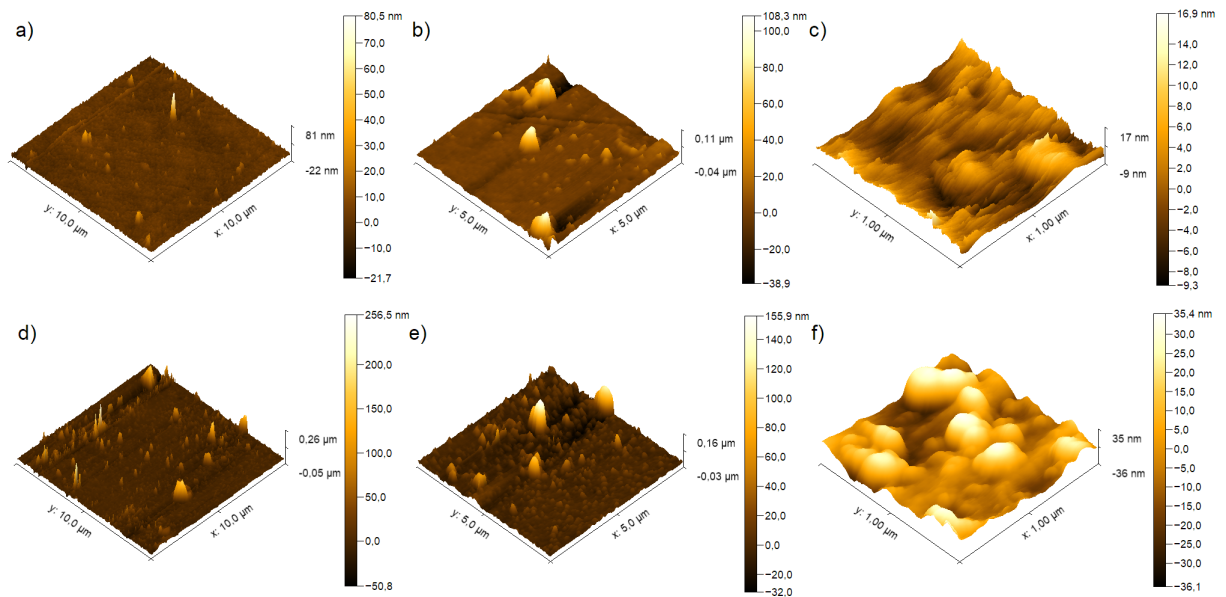


Figura 4.3.3. Micrografía de AFM de AuNRs autoensamblados sobre película de oro/vidrio. a, b y c corresponde a AuNRs sintetizados a 25°C y d, e, f a sintetizados a 36°C.

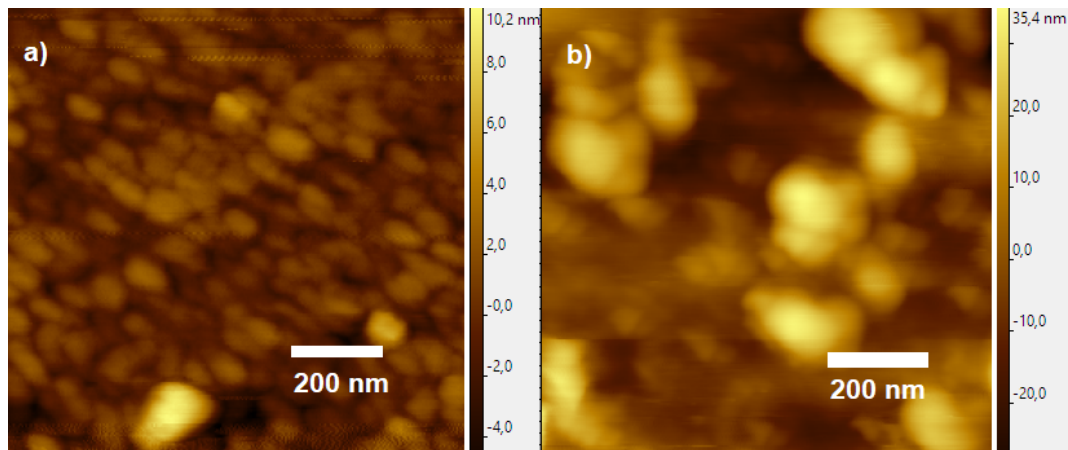


Figura 4.3.4. Micrografías AFM de a) Sustrato de vidrio con película delgada de oro de 47 nm y b) AuNRs cubiertos de CTAB, en el segundo día de síntesis, depositados sobre el sustrato mostrado en (a).

una vez depositados sobre el sustrato, pues en estado coloidal su espectro de absorbancia no mostró la presencia de mayores modos multipolares. Entonces acorde a lo calculado teóricamente, en cada cluster grande ($\sim 200 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$) mostrado en la micrografía de la Fig. 4.3.4 (b), se estiman ~ 20 AuNRs, mientras que en los cluster menores ($\sim 50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$) ~ 2 AuNRs. Mediante AFM en modo tapping, no fue posible determinar la morfología individual de cada AuNR y por tanto su RA, derivado de la presencia de CTAB, a diferencia de AuNRs sin cubierta, sintetizados por el depósito de capas de oro en estructuras cristalinas que permiten su formación [75].

4.4. Simulación sensor SPR en la configuración Kretschmann-Raether con película de AuNRs

En esta sección se reportan los resultados comparativos obtenidos por simulación computacional contra la teoría del medio efectivo MG, de un sensor SPR multicapa en la configuración Kretschmann-Raether. Las capas consideradas fueron (Fig. 4.4.1): prisma (medio 1, ϵ_p), película de oro (capa 2, ϵ_{Au}), capa de PEG-Ditiol (capa 3, ϵ_{PEG}), capa efectiva biaxial (capa 4, ϵ_{eff}) la cual es formada por AuNRs dispuestos de manera vertical, cuyos ejes principales x' , y' , z' se encuentran paralelos a los ejes de la película de oro y un medio dieléctrico (capa 5, ϵ_d), que es el mismo medio en que se encuentran inmersos los AuNRs.

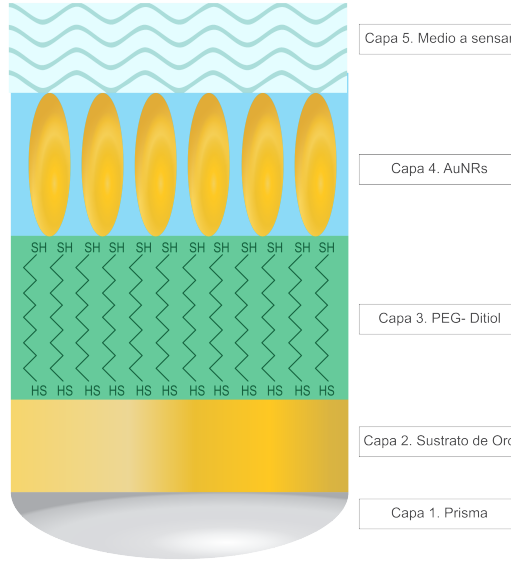


Figura 4.4.1. Esquema de un sensor SPR en la configuración Kretschmann-Raether formada por: prisma (medio 1), película de oro (capa 2), capa de PEG-Ditiol (capa 3), capa efectiva biaxial (capa 4), la cual es formada por AuNRs dispuestos de manera vertical, cuyos ejes principales x' , y' , z' , se encuentran paralelos a los ejes de la película de oro y un medio dieléctrico (capa 5), que es el mismo medio en que se encuentran inmersos los AuNRs.

En la determinación de la constante dieléctrica efectiva ϵ para la teoría del medio MG, se empleó la ec. (1.4.16) y con el desarrollo mostrado en la sec. 1.8, con los parámetros que permitieron obtener el menor valor $\delta\theta_{0.5}$ considerando como variables el espesor de película metálica de oro, espesor de capa PEG-Ditiol, espesor efectivo de la capa de AuNRs, RA de los AuNRs y fracción de llenado de los AuNRs. El criterio considerado correspondió al ancho $\delta\theta_{0.5}$ del espectro de reflectancia vs ángulo, para la reflectancia $R = 0.5$, ver sec. 2.1. En la Fig. 4.4.2 (a), se muestra la curva de reflectancia vs ángulo al usar la teoría de MG para el cálculo de ϵ , mientras que en la Fig. 4.4.2 (b), se muestra la curva de reflectancia vs ángulo empleando la teoría de la sec. 1.8 para el cálculo de ϵ . Es claro, que el perfil del espectro de reflectancia vs ángulo, obtenido al usar este último desarrollo, es más definido, con una banda más estrecha. Realizando el cálculo de $\delta\theta_{0.5}$, se obtienen valores más pequeños, Fig. 4.4.2 (b), además en esa misma curva el mejor resultado se presenta cuando no se incluye la capa 3 en el sensor, es decir cuando los AuNRs se depositan directamente sobre el sustrato, brinda un valor de $\delta\theta_{0.5} = 1.26$ comparado con la configuración cuando se incluye la capa de PEG-Ditiol (30 nm de espesor), se obtiene $\delta\theta_{0.5} = 1.85$. Sin embargo, la capa de PEG-

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.4. SIMULACIÓN SENSOR SPR EN LA CONFIGURACIÓN KRETSCHMANN-RAETHER CON PELÍCULA DE AUNRS

Ditiol es necesaria para la correcta inmovilización de los AuNRs, por lo tanto se puede proponer un espesor de PEG-Ditiol de 10 nm, lo cual corresponde a $\delta\theta_{0.5} = 1.6$. Cualquiera de estos tres valores de $\delta\theta_{0.5}$, son menores al de un sensor SPR convencional (prisma/Au/Medio). La Fig. 4.4.2 (curva de color negro) corresponde a un valor de $\delta\theta_{0.5} = 3.2$, es decir el doble que si se usara la película de AuNRs sin PEG-Ditiol. Sin embargo, el uso de AuNRs no sólo es buscado por la mejora de la curva de reflectancia, pues otra ventaja es que los AuNRs pueden ser funcionalizados en el extremo libre, y ser usados como un medio de sensado, como se discutió en la sec. 1.3.11.

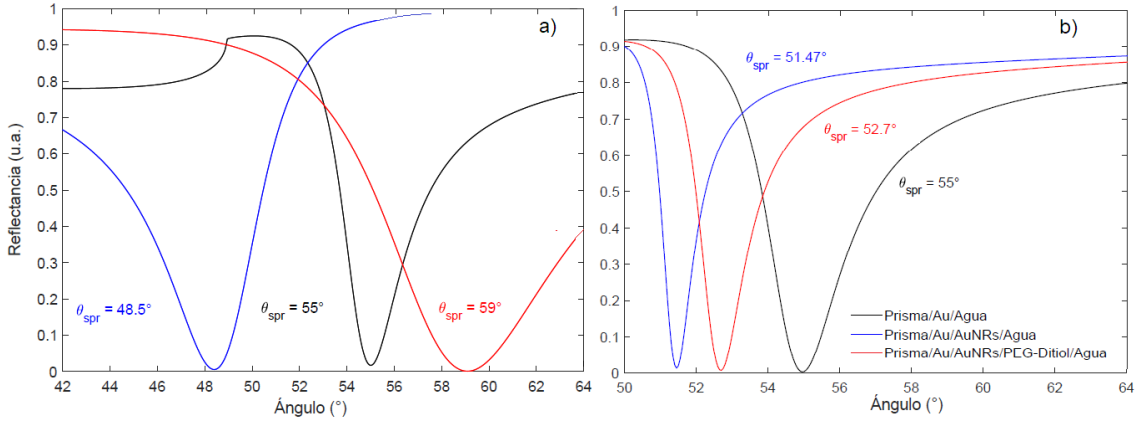


Figura 4.4.2. Simulación de la curva SPR de reflectancia vs ángulo del sensor SPR en la configuración Kretschmann-Raether con monocapa de AuNRs, que se muestra en la Fig. 4.4.1, empleando los parámetros de la Tabla 4.1 a) columna MG y b) columna desarrollo. Corresponden a a) las curvas para un sensor SPR convencional (curva de color negro) con un espesor $d_{Au} = 45$ nm y b) $d_{Au} = 50$ nm, tomando funciones dieléctricas de la película ϵ_{Au} y del medio a sensor ϵ_d de la misma forma que aparece en la tabla.

Finalmente, nos enfocamos en la simulación realizada con las ecuaciones y teoría revisadas en la sec. 1.8 Respuesta efectiva para arreglos 2D de AuNRs". Buscando el mejor valor estadístico R^2 para la región lineal de la curva índice de refracción η (en unidades RIU) vs ángulo SPR θ_{SPR} (Grados). La simulación de la curva SPR de reflectancia vs ángulo para el sensor sin AuNRs y con AuNRs se muestra en la Fig. 4.4.3, para el sensor SPR convencional (prisma/oro/medio a sensor). En la Fig. 4.4.4 se presenta la realizada para el sensor SPR con AuNRs (prisma/oro/PEG-Ditiol/AuNRs/medio a sensor). Los parámetros empleados y estadísticos obtenidos para las curvas de calibración, Fig. 4.4.5 y 4.4.6, se muestran en la Tabla 4.2. El espectro de reflectancia vs ángulo muestra un mayor cambio desde el ángulo inicial ($\eta = 1.333$, agua) hasta el ángulo final (1.3614, agua + 60% de sacarosa) a medida que se aumenta el índice de refracción del medio a sensor. En el sensor con AuNRs, se obtuvo este cambio de $\sim 30^\circ$ mientras que en el sensor convencional solo fue de $\sim 15^\circ$. Este cambio se encuentra en acuerdo con lo reportado en la literatura [93], producto de la sensibilidad de las nanoestructuras con respecto al cambio del medio en que se encuentran [18]. Por tal motivo, la curva de ángulo SPR vs índice de refracción presenta una mayor pendiente de inclinación (sensibilidad, m). Para el caso del sensor convencional presenta una sensibilidad $m = 87^\circ/\text{RIU}$ ($R^2 = 0.996$) y con AuNRs $m = 139^\circ/\text{RIU}$ ($R^2 = 0.991$). Al analizar esta última curva en una región lineal, se obtiene una mayor precisión en la sensibilidad m del sensor SPR [96]. Para el sensor SPR simulado, se obtiene sobre la región lineal mencionada: $m = 74^\circ/\text{RIU}$ ($R^2 = 1$) antes y $m = 122^\circ/\text{RIU}$ ($R^2 = 0.999$) después de aplicar la capa de AuNRs. obteniéndose una mejora de la sensibilidad de ~ 1.64 frente al sensor SPR convencional. En el sensor SPR simulado con AuNRs, se encontró una dependencia importante en la fracción de llenado f , pues entre más grande es, también lo es m . sin embargo a partir de $f = 0.5$ la sensibilidad comienza a tener un comportamiento descendente, pues las teorías del medio efectivo utilizadas en este cálculo sólo

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

**4.4. SIMULACIÓN SENSOR SPR EN LA CONFIGURACIÓN KRETSCHMANN-RAETHER
CON PELÍCULA DE AUNRS**

Tabla 4.1. Parámetros empleados para la curva SPR de reflectancia vs ángulo. Tomando los valores de la columna MG para la Fig. 4.4.2 (a) y tomando los valores de la columna Mayores contribuciones para la Fig. 4.4.2 (b). El valor de las componentes de ε_{eff} se obtuvo con la teoría del medio efectivo MG (columna MG) y con la ec. (1.8.14) (columna Mayores contribuciones).

Parámetro	MG	Mayores contribuciones
ε_p	3.0976	3.0976
ε_{Au}	$\sim -11.33 + 1.19i$	$\sim -11.33 + 1.19i$
ε_{eff}^{xx}	$\sim 1.4383 + 0.3286i$	$\sim 4 + 0.1i$
ε_{eff}^{yy}	$\sim 1.4383 + 0.3286i$	$\sim 3 + 2i$
ε_{eff}^{zz}	$\sim 2.566 + 0.0796i$	$\sim 2 + 0.0001i$
ε_d	1.7689	1.7689
ε_{PEG}	2.1316	2.1316
d_{Au}	45 nm	50 nm
$d_{PEG-Ditiol}$	50 nm	30 nm
a	20 nm	17 nm
b	5 nm	11.5 nm
f	0.45	0.2
λ	633 nm	633 nm

considera la interacción dipolar, mientras que a mayor valor de f , surgen interacciones de mayor orden [65]. Al cambiar los factores geométricos se obtiene una mejor respuesta al tener una mayor RA, por ejemplo en el caso de AuNPs esféricas, se obtuvo un valor de sensibilidad $m = 64.8^\circ/\text{RIU}$, mientras que usando AuNRs, se obtuvo $m = 122^\circ/\text{RIU}$, en las mismas condiciones, lo cual es congruente con la dependencia en la absorción óptica de AuNPs con diferentes formas [69].

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.4. SIMULACIÓN SENSOR SPR EN LA CONFIGURACIÓN KRETSCHMANN-RAETHER CON PELÍCULA DE AUNRS

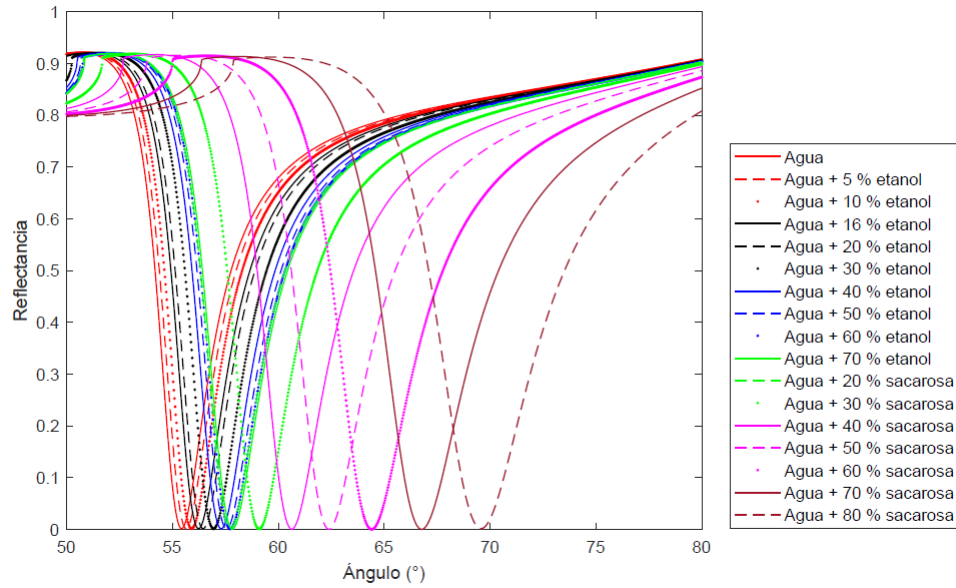


Figura 4.4.3. Curva SPR de reflectancia vs ángulo de un sensor prisma/oro/medio a sensor. Se utilizan diferentes índices de refracción del medio a sensor (etanol y sacarosa).

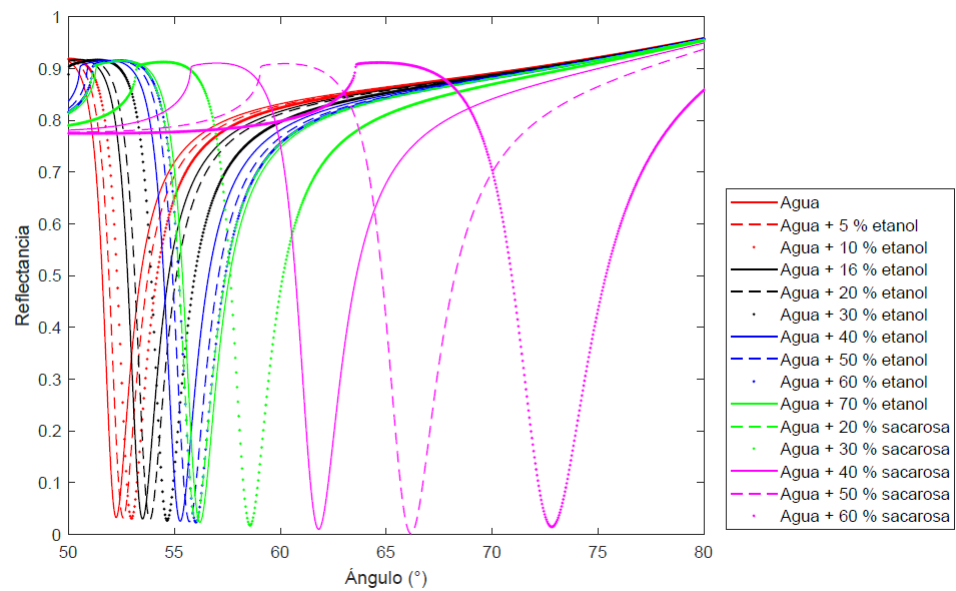


Figura 4.4.4. Curva SPR de reflectancia vs ángulo de un sensor prisma/oro/PEG-Ditiol/AuNRs/medio a sensor. Se utilizan diferentes índices de refracción del medio a sensor (etanol y sacarosa).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.4. SIMULACIÓN SENSOR SPR EN LA CONFIGURACIÓN KRETSCHMANN-RAETHER CON PELÍCULA DE AUNRS

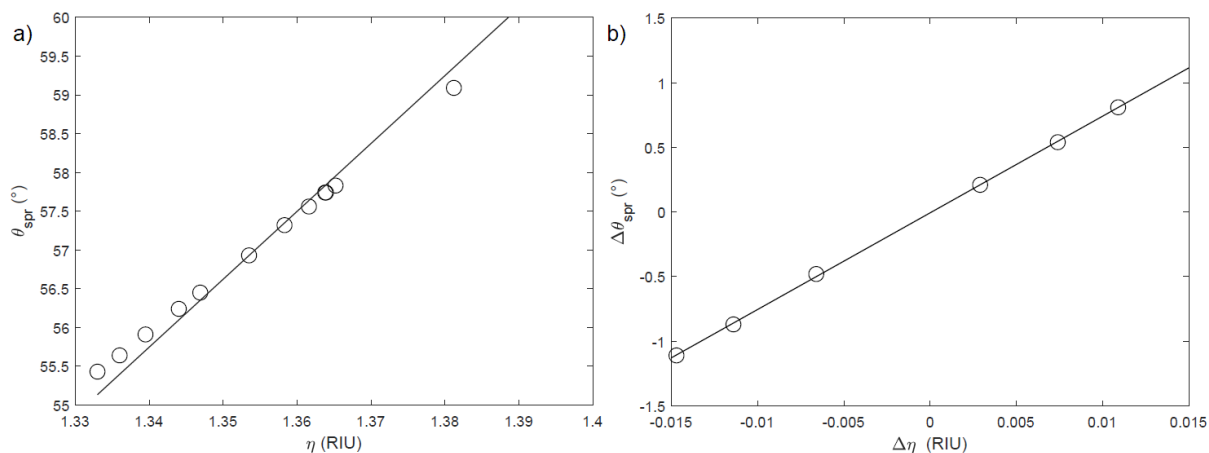


Figura 4.4.5. Calibración para el sensor prisma/oro/medio a sensor. a) Curva de calibración 1: ángulo vs índice de refracción ajustado con un modelo lineal obteniéndose $m=87^{\circ}/\text{RIU}$ y $R^2 = 0.996$. b) Curva de calibración 2: curva $\Delta\theta_{SPR}$ vs $\Delta\eta$ en una región lineal de b) ajustado con un modelo lineal obteniéndose $m=74^{\circ}/\text{RIU}$ y $R^2 = 1$.

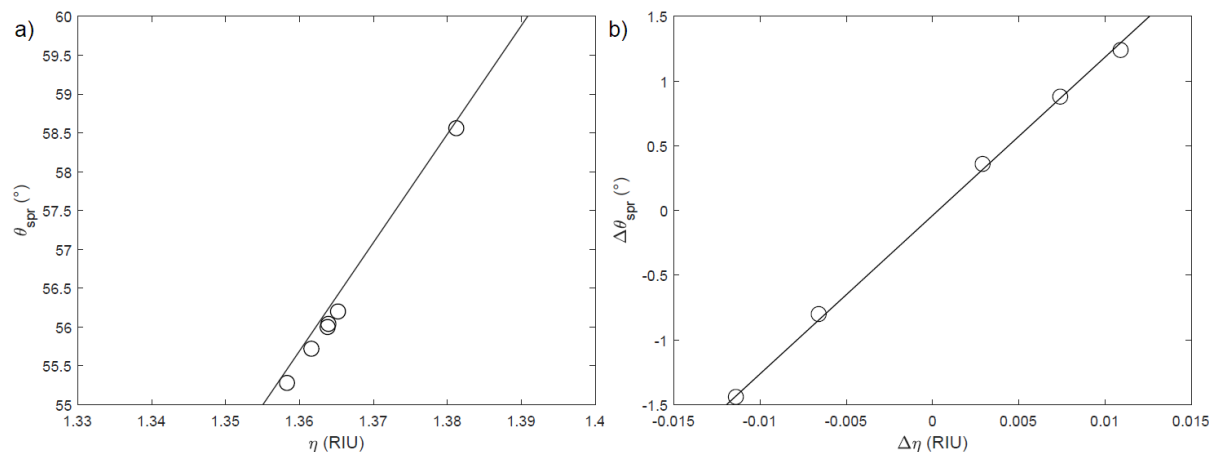


Figura 4.4.6. Calibración para el sensor prisma/oro/PEG-Ditiol/AuNRs/medio a sensor. a) Curva de calibración 1: ángulo vs índice de refracción ajustado con un modelo lineal obteniéndose $m=139^{\circ}/\text{RIU}$ y $R^2 = 0.991$. b) Curva de calibración 2: curva $\Delta\theta_{SPR}$ vs $\Delta\eta$ en una región lineal de b) ajustado con un modelo lineal obteniéndose $m=122^{\circ}/\text{RIU}$ y $R^2 = 0.999$.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.4. SIMULACIÓN SENSOR SPR EN LA CONFIGURACIÓN KRETSCHMANN-RAETHER
CON PELÍCULA DE AUNRS

Tabla 4.2. Parámetros empleados para la curva de reflectancia vs ángulo utilizados en la Fig. 4.4.3 y 4.4.4.

Parámetro	Convencional	Con AuNRs
ε_p	3.0976	3.0976
ε_{Au}	$\sim -11.33 + 1.19i$	$\sim -11.33 + 1.19i$
ε_d	Agua y Etanol, Agua y Sacarosa [95]	
ε_{PEG}	2.1316	2.1316
d_{Au}	47.5 nm	47.5 nm
$d_{PEG-Ditiol}$	N.A.	20 nm
a	N.A.	17 nm
b	N.A.	11.5 nm
f	N.A.	0.5
λ	633 nm	633 nm

Conclusiones

A continuación presentamos las conclusiones más importantes de este trabajo:

Se simuló computacionalmente la interacción EM ($\lambda = 450$ a 700 nm) de Nps esféricas (radio = 20 nm, 40 nm) y elipsoidales (RA $\sim 2-3$) dispersas en una solución acuosa. Se determinó que ambos coloides presentan curvas espectrales de extinción LSPR. En el caso de los coloides de NPs esféricas, se obtuvo una única banda de absorción alrededor de 520 nm, 550 nm para los dos radios respectivamente; mientras que para el caso de los coloides AuNRs con RA variable, se presentaron modos LSP transversales entre ~ 510 nm- 520 nm y longitudinales entre ~ 580 nm- 650 nm y ~ 560 nm- 750 nm variando la cte. dieléctrica del medio dieléctrico circundante ϵ_d . Se presenta un corrimiento al rojo en el caso del modo longitudinal al variar RA y ϵ_d en total acuerdo con simulaciones y datos experimentales obtenidos por otros autores.

Se desarrolló un protocolo de síntesis de AuNRs por el método de crecimiento de semilla. Así como su anclaje orgáno-metálico sobre sustratos tiolados de oro vidrio y mediante resultados preliminares de AFM se observó que forman super-nanoestructuras verticales ordenadas.

Se realizó un modelo computacional, que permite obtener la curva de reflectancia vs ángulo, de un sensor SPR añadiéndole una capa de PEG-Ditiol y una capa efectiva de AuNRs. Además, se realizó la comparación en el modelo computacional, usando la teoría de MG y usando el desarrollo presentado en esta tesis, sec. 1.8, para el cálculo del tensor dieléctrico efectivo de la capa de AuNRs, mostrando que este último reproduce mejor la curva de reflectancia vs ángulo, pues predice correctamente el corrimiento del ángulo θ_{spr} al aplicar la película de AuNRs (a la izquierda del θ_{spr} de un sensor SPR convencional), así como al agregar la capa de PEG-Ditiol (a la derecha de θ_{spr} del sensor con AuNRs).

La simulación de la interacción electromagnética ($\lambda = 633nm$) con una película nanométrica de oro (45 nm) en agua, presentó un ancho $\delta\theta_{0.5} = 3.2$. Por su parte, en el caso de AuNRs anclados sobre la superficie oro/vidrio mediante una capa de PEG-Ditiol, igualmente utilizando agua como medio a sensor, se determinó un ancho $\delta\theta_{0.5} = 1.85$, pero disminuyendo el espesor de la capa intermedia de PEG-Ditiol, se puede llegar hasta $\delta\theta_{0.5} = 1.6$, mostrando un aumento de la sensibilidad del sensor SPR respecto de las películas de oro sin nanoestructuras.

Las curvas de calibración modeladas para una región lineal del espectro SPR fueron: $m = 74^\circ/\text{RIU}$ antes y $m = 122^\circ/\text{RIU}$ después de aplicar la película de AuNRs. Dichas sensibilidades m , fueron calculadas sobre una región lineal de la curva de ángulo SPR θ_{SPR} vs índice de refracción η , con $R^2 = 0.999$ y $R^2 = 0.991$ respectivamente. El aumento de sensibilidad del sensor SPR con AuNRs, es ~ 1.64 frente a un sensor SPR convencional. Al disminuir la capa intermedia entre la película de AuNRs y la película de oro (en este caso PEG-Ditiol), así como aumentando la fracción de llenado de los AuNRs, se mejora la sensibilidad del sensor SPR.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.4. SIMULACIÓN SENSOR SPR EN LA CONFIGURACIÓN KRETSCHMANN-RAETHER CON PELÍCULA DE AUNRS

Trabajos futuros

Como actividades propuestas para la continuación del presente trabajo quedan:

- a) Validación experimental de la respuesta del sensor SPR con AuNRs en presencia de diferentes índices de refracción (por ejemplo agua, etanol, etc. a diferentes concentraciones).
- b) Funcionalización del sensor SPR con super-nanoestructuras de AuNRs con grupos funcionales para el anclado covalente de material genético (por ejemplo proteína y DNA).
- c) Estudio de la sensibilidad del sensor SPR con superestructuras de AuNRs en interacciones biomoleculares proteína/proteína y ssDNA/ssDNA.
- d) Estudio de la sensibilidad del sensor SPR con más capas de NPs esféricas y elipsoidales (por ejemplo, AuNRs/dieléctrico/AuNPs)

Apéndice A

Apéndice Desarrollos teóricos

A.1. Deducción de relación fundamental de dispersión

La transformada de Fourier en 3 dimensiones para una función arbitraria $F(\mathbf{r})$ esta dada por [57]

$$\mathcal{F}(\mathbf{K}) = \int F(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}d\mathbf{r} \quad (\text{A.1.1})$$

donde la integración debe ser realizada sobre todo el espacio, al incluir la dependencia temporal se obtiene

$$\mathcal{F}(\mathbf{K}, t) = \int \int dt d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \quad (\text{A.1.2})$$

mientras que la transformada inversa de Fourier para 3 dimensiones, se define como

$$F(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \mathcal{F}(\mathbf{K})e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}d\mathbf{K} \quad (\text{A.1.3})$$

así que, aplicando la transformada de Fourier, ec. (A.1.2), a la ec. (1.1.18) de la sección 1.1 se obtiene

$$\mathcal{F}(\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)) = \mathbf{D}(\mathbf{K}, \omega) \quad (\text{A.1.4})$$

desarrollando

$$\mathbf{D}(\mathbf{K}, \omega) = \epsilon_0 \int \int dt' d\mathbf{r}' dt d\mathbf{r} \varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{E}(\mathbf{r}', t') e^{i(\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \quad (\text{A.1.5})$$

agregando un término extra en la exponencial

$$\mathbf{D}(\mathbf{K}, \omega) = \epsilon_0 \int \int \int \int dt' d\mathbf{r}' dt d\mathbf{r} \varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{E}(\mathbf{r}', t') e^{i(\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}'+\mathbf{r}')-\omega(t-t'+t'))} \quad (\text{A.1.6})$$

separando la integral

$$\mathbf{D}(\mathbf{K}, \omega) = \epsilon_0 \int \int dt' d\mathbf{r}' \mathbf{E}(\mathbf{r}', t') e^{i(\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}'-\omega t')} \int \int dt d\mathbf{r} \varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') e^{i(\mathbf{K}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')-\omega(t-t'))} \quad (\text{A.1.7})$$

usando la definición de transformada de Fourier (A.1.2) y el teorema de convolución en la ec.(A.1.7), se obtiene

$$\mathbf{D}(\mathbf{K}, \omega) = \epsilon_0 \mathcal{F}(\mathbf{E}) \cdot \mathcal{F}(\varepsilon) = \epsilon_0 \mathcal{F}(E \star \varepsilon) = \epsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{K}, \omega) \varepsilon(\mathbf{K}, \omega)$$

el mismo procedimiento se realiza para la densidad de corriente interna, por lo tanto las relaciones constitutivas en el espacio de Fourier son

$$\mathbf{D}(\mathbf{K}, \omega) = \epsilon_0 \varepsilon(\mathbf{K}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{K}, \omega) \quad (\text{A.1.8})$$

APÉNDICE A. APÉNDICE DESARROLLOS TEÓRICOS
A.2. DEDUCCIÓN DE ECUACIÓN DE ONDA EN AUSENCIA DE ESTÍMULO

$$\mathbf{J}_{int}(\mathbf{K}, \omega) = \sigma(\mathbf{K}, \omega)\mathbf{E}(\mathbf{K}, \omega) \quad (\text{A.1.9})$$

A continuación se llega a una relación importante entre la función dieléctrica y la conductividad. Recordando que en el dominio de Fourier, una derivada con respecto al tiempo es equivalente a un producto $\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow -i\omega$, además $\nabla \rightarrow i\mathbf{K}$, aplicando la transformada de Fourier a la relación de la densidad de corriente, ec. (1.1.12) y usando la ec. (A.1.9), se llega a

$$\mathcal{F}(\mathbf{J}) = \mathbf{J}(\mathbf{K}, \omega) = \mathcal{F}\left(\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}\right) = -i\omega\mathbf{P}(\mathbf{K}, \omega) = \sigma(\mathbf{K}, \omega)\mathbf{E}(\mathbf{K}, \omega)$$

de igual forma se toma la transformada de Fourier a la ec. (1.1.7)

$$\mathcal{F}(\mathbf{D}) = \mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega) = \epsilon_0\mathbf{E}(\mathbf{K}, \omega) + \mathbf{P}(\mathbf{K}, \omega)$$

sustituyendo la polarización en esta última expresión

$$\mathbf{D}(\mathbf{K}, \omega) = \epsilon_0\mathbf{E}(\mathbf{K}, \omega) + \frac{i}{\omega}\sigma(\mathbf{K}, \omega)\mathbf{E}(\mathbf{K}, \omega) = \epsilon_0\varepsilon(\mathbf{K}, \omega)\mathbf{E}(\mathbf{K}, \omega) \quad (\text{A.1.10})$$

realizando unos pasos algebraicos, se obtiene

$$\varepsilon(\mathbf{K}, \omega) = 1 + \frac{i}{\epsilon_0\omega}\sigma(\mathbf{K}, \omega) \quad (\text{A.1.11})$$

A.2. Dedución de ecuación de onda en ausencia de estímulo

Se deduce la ecuación de onda en ausencia de cargas externas y de estímulo externo $\mathbf{J}_{ext} = \mathbf{0}$, para ello se toma la *Ley diferencial de Faraday*

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = \nabla \times \left(-\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}\right) \quad (\text{A.2.1})$$

donde el signo menos y la derivada pueden salir, pues son coordenadas independientes, además tomando un medio no magnetico $\mu = 1$, se obtiene

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = -\frac{\partial}{\partial t}(\nabla \times \mathbf{B}) = -\frac{\partial}{\partial t}(\nabla \times (\mu_0\mathbf{H}))$$

se sustituye la *ley diferencial de Ampere-Maxwell* en la última ecuación, obteniendose

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = -\mu_0\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}\right)$$

llevando al dominio de Fourier

$$\mathcal{F}(\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t))) = -\mathbf{k} \times \mathbf{k} \times \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = \mu_0\omega^2\mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega)$$

omitiendo por simplicidad la dependencia (\mathbf{k}, ω) y desarrollando el producto cruz de los 3 vectores que aparecen a la izquierda, se obtiene

$$\mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}) - k^2\mathbf{E} = -\mu_0\omega^2\mathbf{D} \quad (\text{A.2.2})$$

usando la relación que se encontro anteriormente

$$\mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}) - k^2\mathbf{E} = -\mu_0\epsilon_0\omega^2\varepsilon\mathbf{E} = \frac{-\omega^2}{c^2}\varepsilon\mathbf{E}$$

$$\mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}) - k^2\mathbf{E} = \frac{-\omega^2}{c^2}\varepsilon\mathbf{E} \quad (\text{A.2.3})$$

esta última relación corresponde a la ecuación de onda.

A.3. Índice de refracción complejo y función dieléctrica

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{A.3.1})$$

$$\hat{n}(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} = \eta(\omega) + i\kappa(\omega) \quad (\text{A.3.2})$$

Al elevar al cuadrado el índice de refracción se deduce que

$$\Re(\varepsilon) = \varepsilon_1(\omega) = \eta(\omega)^2 - \kappa(\omega)^2 \quad (\text{A.3.3})$$

$$\Im(\varepsilon) = \varepsilon_2(\omega) = 2\eta(\omega)\kappa(\omega) \quad (\text{A.3.4})$$

Reescribiendo η de una forma distinta y sumando ε_1 y restando ε_1 , además usando la ec. (A.3.4)

$$\eta^2 = \frac{1}{2}(\eta^2 + \eta^2 + \varepsilon_1 - \varepsilon_1) = \frac{1}{2}(\eta^2 + \kappa^2 + \varepsilon_1) \quad (\text{A.3.5})$$

Introduciendo una raíz a esta última expresión y realizando un paso algebraico extra

$$\eta^2 = \frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \sqrt{\eta^4 + 2\eta^2\kappa^2 + \kappa^4}) = \frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \sqrt{\eta^4 - 2\eta^2\kappa^2 + 4\eta^2\kappa^2 + \kappa^4}) \quad (\text{A.3.6})$$

finalmente, elevando al cuadrado la ec. (A.3.3) y (A.3.4) y sumando, se obtiene lo mismo que esta dentro de la raíz, por lo tanto

$$\eta^2 = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \right) \quad (\text{A.3.7})$$

A.4. Parámetros usados en el modelo analítico

Los datos usados en el modelo analítico fueron tomados de los resultados experimentales de Johnson y Christy (1972) [37]

Parámetros (Unidades)	Datos de Johnson y Christy
ε_∞	1.53
λ_p (nm)	145
γ_p (nm)	17 000
A_1	0.94
ϕ_1 [rad]	$-\pi/4$
λ_1 (nm)	468
γ_1 (nm)	2300
A_2	1.36
ϕ_2 [rad]	$-\pi/4$
λ_2 (nm)	331
γ_2 (nm)	940

A.5. Relación de dispersión de los SPs en una sola interfase

Una onda EM *p-polarizada* (TM) se propaga en la dirección x , en una interfase metal (ε_1)|dieléctrico (ε_2). Los campos EM en el medio (1) y (2) son como sigue

$$z > 0$$

$$\mathbf{H}_2 = (0, H_{y2}, 0)e^{i(k_{x2}x+k_{z2}z-\omega t)} \quad (\text{A.5.1})$$

$$\mathbf{E}_2 = (E_{x2}, 0, E_{z2})e^{i(k_{x2}x+k_{z2}z-\omega t)} \quad (\text{A.5.2})$$

$$z < 0$$

$$\mathbf{H}_1 = (0, H_{y1}, 0)e^{i(k_{x1}x-k_{z1}z-\omega t)} \quad (\text{A.5.3})$$

$$\mathbf{E}_1 = (E_{x1}, 0, E_{z1})e^{i(k_{x1}x-k_{z1}z-\omega t)} \quad (\text{A.5.4})$$

Estos campos deben cumplir con las ecuaciones de Maxwell (escritas en el sistema *Heaviside-Lorentz* [51])

$$\nabla \times \mathbf{H}_i = \varepsilon_i \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E}_i \quad (\text{A.5.5})$$

$$\nabla \times \mathbf{E}_i = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{H}_i \quad (\text{A.5.6})$$

$$\nabla \cdot (\varepsilon_i \mathbf{E}_i) = 0 \quad (\text{A.5.7})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H}_i = 0 \quad (\text{A.5.8})$$

junto con las condiciones de continuidad

$$E_{x1} = E_{x2} \quad (\text{A.5.9})$$

$$H_{y1} = H_{y2} \quad (\text{A.5.10})$$

$$\varepsilon_1 E_{z1} = \varepsilon_2 E_{z2} \quad (\text{A.5.11})$$

ahora, sustituyendo estas expresiones en las ecs. (A.5.9) y (A.5.10) se obtiene

$$E_{x2}e^{i(k_{x2}x+k_{z2}z-\omega t)} = E_{x1}e^{i(k_{x1}x-k_{z1}z-\omega t)}$$

Así mismo para los campos eléctricos

$$H_{y2}e^{i(k_{x2}x+k_{z2}z-\omega t)} = H_{y1}e^{i(k_{x1}x-k_{z1}z-\omega t)}$$

así que al comparar los argumentos de las exponenciales, se obtiene

$$k_x = k_{x2} = k_{x1}$$

APÉNDICE A. APÉNDICE DESARROLLOS TEÓRICOS
A.5. RELACIÓN DE DISPERSIÓN DE LOS SPS EN UNA SOLA INTERFASE

Por otra parte, de las ecs. (A.5.5) y (A.5.6), se obtienen las siguientes expresiones:

Para el medio 1.

$$-H_{y1}k_{z1} = \frac{\varepsilon_1}{c}\omega E_{x1} \quad (\text{A.5.12})$$

$$H_{y1}k_{x1} = \frac{-\varepsilon_1}{c}\omega E_{z1} \quad (\text{A.5.13})$$

$$E_{z1}k_{x1} + E_{x1}k_{z1} = -H_{y1}\frac{\omega}{c} \quad (\text{A.5.14})$$

y para el medio 2

$$H_{y2}k_{z2} = \frac{\varepsilon_2}{c}\omega E_{x2} \quad (\text{A.5.15})$$

$$H_{y2}k_{x2} = \frac{-\varepsilon_2}{c}\omega E_{z2} \quad (\text{A.5.16})$$

$$E_{z2}k_{x2} - E_{x2}k_{z2} = -H_{y2}\frac{\omega}{c} \quad (\text{A.5.17})$$

despejando de las ecs. (A.5.12) y (A.5.15) E_{xi}

$$E_{x1} = \frac{-cH_{y1}k_{z1}}{\varepsilon_1\omega}$$

$$E_{x2} = \frac{cH_{y2}k_{z2}}{\varepsilon_2\omega}$$

Usando la ec. (A.5.9), se obtiene

$$\frac{-cH_{y1}k_{z1}}{\varepsilon_1\omega} = \frac{cH_{y2}k_{z2}}{\varepsilon_2\omega} \quad (\text{A.5.18})$$

cancelando términos semejantes, e igualando a cero, se obtiene

$$\frac{k_{z1}}{\varepsilon_1}H_{y1} + \frac{k_{z2}}{\varepsilon_2}H_{y2} = 0 \quad (\text{A.5.19})$$

de tal forma que el sistema final es

$$H_{y1} - H_{y2} = 0$$

$$\frac{k_{z1}}{\varepsilon_1}H_{y1} + \frac{k_{z2}}{\varepsilon_2}H_{y2} = 0$$

para obtener una solución distinta de la trivial, el determinante del sistema debe ser igual a cero

$$D = \frac{k_{z1}}{\varepsilon_1} + \frac{k_{z2}}{\varepsilon_2} = 0 \quad (\text{A.5.20})$$

La ec. (A.5.20) es la *relación de dispersión* de los (SPs) en el sistema metal|dieléctrico.

Ahora elevando las ecs. (A.5.12) y (A.5.13) al cuadrado y sumandolas se obtiene,

$$(-H_{y1}k_{z1})^2 = \left(\frac{\varepsilon_1}{c}\omega E_{x1}\right)^2$$

$$(H_{y1}k_{x1})^2 = \left(\frac{-\varepsilon_1}{c}\omega E_{z1}\right)^2$$

$$(H_{y1})^2(k_{z1}^2 + k_{x1}^2) = \left(\frac{\varepsilon_1}{c}\omega\right)^2(E_{x1}^2 + E_{z1}^2) \quad (\text{A.5.21})$$

Por otra parte en (A.5.14) sustituyendo (A.5.12) y (A.5.13) se obtiene

$$\frac{\varepsilon_1 \omega}{c} \left(\frac{E_{z1}}{H_{y1}} + \frac{E_{x1}}{H_{y1}} \right) = \frac{\omega}{c} H_{y1}^2$$

De aquí se deduce que,

$$\varepsilon_1 (E_{z1}^2 + E_{x1}^2) = H_{y1}^2 \quad (\text{A.5.22})$$

Finalmente, combinando (A.5.21) y (A.5.22) se obtiene

$$k_x^2 + k_{z1}^2 = \varepsilon_1 \left(\frac{\omega}{c} \right)^2$$

Se puede realizar el mismo procedimiento para el medio 2, obteniendo una expresión parecida, por lo tanto se cumple

$$k_x^2 + k_{zi}^2 = \varepsilon_i \left(\frac{\omega}{c} \right)^2, i = 1, 2 \quad (\text{A.5.23})$$

despejando $k_{zi}, i = 1, 2$ de (A.5.23) tenemos,

$$\left(\frac{k_{zi}}{\varepsilon_i} \right)^2 = \frac{1}{\varepsilon_i} \left(\frac{\omega^2}{c^2} \right) - \frac{k_x^2}{\varepsilon_i^2}$$

Ahora tomando la relación (A.5.20), se puede obtener la siguiente expresión,

$$\frac{1}{\varepsilon_2} \left(\frac{\omega^2}{c^2} \right) - \frac{k_x^2}{\varepsilon_2^2} = \frac{1}{\varepsilon_1} \left(\frac{\omega^2}{c^2} \right) - \frac{k_x^2}{\varepsilon_1^2}$$

Despejando para k_x se obtiene

$$k_x = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)^{1/2} \quad (\text{A.5.24})$$

Si además se asume ω y ε_2 reales, se obtiene un $k_x = k'_x + ik''_x$ con

$$k'_x = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon'_1 \varepsilon_2}{\varepsilon'_1 + \varepsilon_2} \right)^{1/2} \quad (\text{A.5.25})$$

$$k''_x = \frac{\omega}{c} (\varepsilon'_1 + \varepsilon_2)^{1/2} \left(\frac{\varepsilon''_1}{2(\varepsilon'_1)^2} \right) \quad (\text{A.5.26})$$

Para obtener k_x real, se necesita $\varepsilon'_1 < 0$ y $|\varepsilon'_1| > \varepsilon_2$ que puede ser satisfecho en un metal y también en un semiconductor dopado cerca de la eigen frecuencia; k''_x determina la absorción interna.

A.6. Dipolo eléctrico

Para entender mejor la interacción de un campo eléctrico con la materia, es conveniente recordar brevemente los sistema de cargas: dipolo eléctrico y cuadrupolo eléctrico; el primero surge cuando tenemos un sistema de dos cargas de igual magnitud, con signo contrario y separadas una pequeña distancia, ver fig. A.6.1, el segundo puede construirse de diversas maneras, una de ellas es colocando 3 cargas sobre una misma recta como se presenta en la fig. A.6.3. Comencemos con el potencial eléctrico para el dipolo eléctrico dado por la fig. A.6.1, el cual se expresa como

$$\Phi = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{A.6.1})$$

APÉNDICE A. APÉNDICE DESARROLLOS TEÓRICOS
A.6. DIPOLO ELÉCTRICO

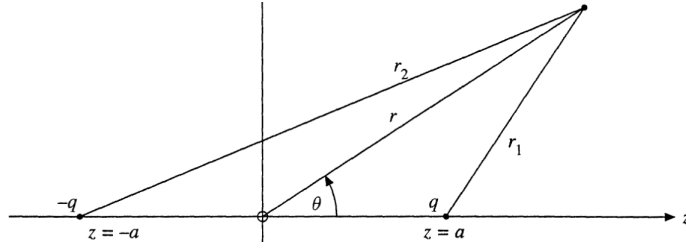


Figura A.6.1. Esquema de un dipolo eléctrico

Es importante resaltar la simetría alrededor del eje z , además de que el medio en el que se encuentra el dipolo es el vacío. Desarrollando el denominador de (A.6.1) mediante ley de cosenos, se obtiene

$$\Phi = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} \left[1 - 2\frac{a}{r}\cos\theta + \left(\frac{a}{r}\right)^2 \right]^{1/2} - \left[1 + 2\frac{a}{r}\cos\theta + \left(\frac{a}{r}\right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{A.6.2})$$

usando la condición $r > a$ los términos entre corchetes pueden ser desarrollados en una serie, donde los coeficientes corresponden a los *polinomios de Legendre* [57]

$$\Phi = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} \left[\sum_{n=0}^{\infty} P_n(\cos\theta) \left(\frac{a}{r}\right)^n - \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\cos\theta)(-1)^n \left(\frac{a}{r}\right)^n \right] \quad (\text{A.6.3})$$

desarrollando éstas series, se obtiene el término dominante cuando $r \gg a$

$$\Phi = \frac{2aq}{4\pi\epsilon_0} \frac{P_1(\cos\theta)}{r^2} = \frac{p}{4\pi\epsilon_0} \frac{P_1(\cos\theta)}{r^2} \quad (\text{A.6.4})$$

donde p es el módulo del momento dipolar eléctrico, por otra parte, el potencial eléctrico y el campo eléctrico se relacionan mediante $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$, donde ∇ esta en coordenadas esféricas, por lo tanto

$$\mathbf{E} = -\nabla\Phi = - \left[\frac{\partial\Phi}{\partial r} \hat{\mathbf{r}} + \frac{1}{r} \frac{\partial\Phi}{\partial\theta} \hat{\theta} + \frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial\Phi}{\partial\varphi} \hat{\varphi} \right] \quad (\text{A.6.5})$$

al aplicar las derivadas correspondientes, se obtiene

$$\mathbf{E} = \frac{2p\cos\theta}{4\pi\epsilon_0 r^3} \hat{\mathbf{r}} + \frac{psin\theta}{4\pi\epsilon_0 r^3} \hat{\theta} \quad (\text{A.6.6})$$

Otra forma de expresar el campo eléctrico de un dipolo, es [51]

$$\mathbf{E} = \frac{3\hat{\mathbf{r}}(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{r}}) - \mathbf{p}}{r^3} \quad (\text{A.6.7})$$

con \mathbf{p} el vector de momento dipolar eléctrico y r la distancia desde algún punto \mathbf{x}' a la posición donde se encuentra el dipolo \mathbf{x} , o de forma equivalente

$$\mathbf{E} = \frac{3\mathbf{r}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) - r^2\mathbf{p}}{r^5} \quad (\text{A.6.8})$$

con $r = |\mathbf{r}|$. Teniendo en cuenta estas últimas expresiones del campo eléctrico y asignando un conjunto de valores al ángulo θ y a r , se puede obtener una visualización de las líneas de campo eléctrico, como se aprecia en la fig. A.6.2.

Cuadrupolo. Otra configuración de cargas eléctricas de igual importancia es el cuadrupolo, pueden idearse dos formas para colocar las cargas, una de ellas es de forma lineal como se observa en la fig. A.6.3. Para esta configuración el potencial eléctrico es [57]

APÉNDICE A. APÉNDICE DESARROLLOS TEÓRICOS
A.7. CAMPOS GENERADOS POR UN DIPOLO OSCILATORIO

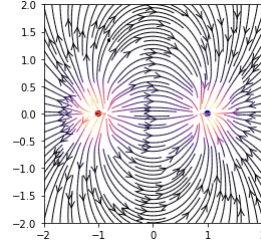


Figura A.6.2. Líneas de campo eléctrico para el dipolo eléctrico

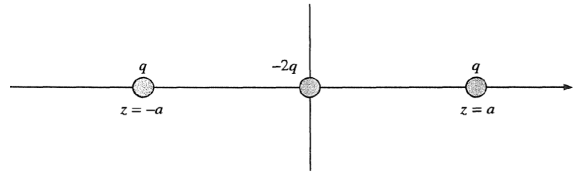


Figura A.6.3. Cuadrupolo lineal

$$\Phi = \frac{2qa^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right) \quad (\text{A.6.9})$$

de la misma forma se obtiene el campo eléctrico para el cuadrupolo lineal

$$\mathbf{E} = -\nabla\Phi = \left(\frac{6qa^2}{4\pi\epsilon_0 r^4} \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right) \hat{r} - \left(\frac{2qa^2}{4\pi\epsilon_0 r^4} \frac{6\cos\theta\sin\theta}{2} \right) \hat{\theta} \quad (\text{A.6.10})$$

las líneas de campo eléctrico para el cuadrupolo lineal, se muestran en la fig. A.6.4 (a). Otra configuración para el cuadrupolo sería en 2 esquinas, situando 4 cargas positivas y negativas intercaladas, en esta configuración se obtienen las líneas de campo eléctrico como se observa en la fig. A.6.4 (b).

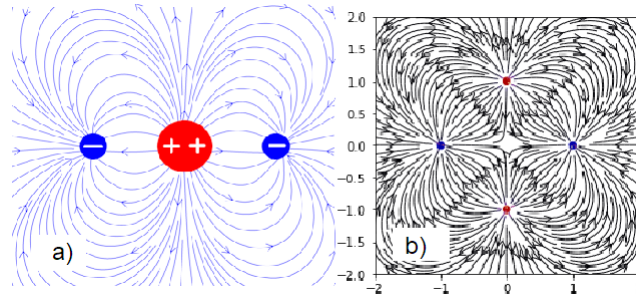


Figura A.6.4. Líneas de campo para el cuadrupolo a) lineal y b) con cargas en esquinas

A.7. Campos generados por un dipolo oscilatorio

Suponiendo que un sistema localizado de cargas y corrientes varían sinusoidalmente, la densidad de carga y la densidad de corriente se puede escribir como

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r})e^{-i\omega t} \quad (\text{A.7.1})$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{J}(\mathbf{r})e^{-i\omega t} \quad (\text{A.7.2})$$

APÉNDICE A. APÉNDICE DESARROLLOS TEÓRICOS
A.7. CAMPOS GENERADOS POR UN DIPOLO OSCILATORIO

como de costumbre, la parte real brinda el significado físico. Hay tres zonas de interés cuando las dimensiones de la fuente son del orden de la longitud de onda, especialmente si $d \ll \lambda$ existen las zonas

- La zona cercana (estática) $d \ll r \ll \lambda$
- Zona intermedia (de inducción) $d \ll r \sim \lambda$
- La zona lejana (de radiación) $d \ll \lambda \ll r$

Para la zona cercana, los campos son (omitiendo la dependencia temporal)

$$\mathbf{B} = ik(\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{p}) \frac{1}{r^2} \quad (\text{A.7.3})$$

$$\mathbf{E} = \frac{3\hat{\mathbf{r}}(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{r}}) - \mathbf{p}}{r^3} \quad (\text{A.7.4})$$

Es decir, aparte de la dependencia temporal, sólo son los campos EM electrostáticos de un dipolo. En la segunda zona, el potencial vectorial esta dado por [51]

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = -ik\mathbf{p} \frac{e^{ikr - \omega t}}{r} \quad (\text{A.7.5})$$

donde \mathbf{p} es el momento eléctrico dipolar. Al aplicar las siguientes relaciones

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (\text{A.7.6})$$

y

$$\mathbf{E} = \frac{i}{k} \nabla \times \mathbf{B} \quad (\text{A.7.7})$$

Se obtienen las expresiones para el campo generado por un dipolo eléctrico variante en el tiempo en la zona intermedia (omitiendo la dependencia temporal)

$$\mathbf{B} = k^2(\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{p}) \left(1 - \frac{1}{ikr}\right) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (\text{A.7.8})$$

$$\mathbf{E} = k^2(\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{p}) \times \hat{\mathbf{r}} \frac{e^{ikr}}{r} + [3\hat{\mathbf{r}}(\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}] \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2}\right) e^{ikr} \quad (\text{A.7.9})$$

Los campos eléctricos tienen componentes paralelos y perpendiculares a $\hat{\mathbf{r}}$ mientras que los campos de la inducción magnética son transversales al vector de radio \mathbf{r} en todas las distancias. Las líneas de campo eléctrico generadas por un dipolo oscilante se muestran en la fig. A.7.1 [33]. En la zona lejana, los campos EM se escriben como [51]

$$\mathbf{B} = k^2(\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{p}) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (\text{A.7.10})$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \hat{\mathbf{r}} \quad (\text{A.7.11})$$

Campos generados por un cuadrupolo oscilante

El potencial vectorial esta dado por

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = -\frac{k^2 e^{ikr}}{2r} \left(1 - \frac{1}{ikr}\right) \int \mathbf{x}'(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}') d^3x' \quad (\text{A.7.12})$$

Las relaciones usadas anteriormente se modifican

$$\mathbf{B} = ik\mathbf{n} \times \mathbf{A} \quad (\text{A.7.13})$$

$$\mathbf{E} = ik(\mathbf{n} \times \mathbf{A}) \times \mathbf{n} \quad (\text{A.7.14})$$

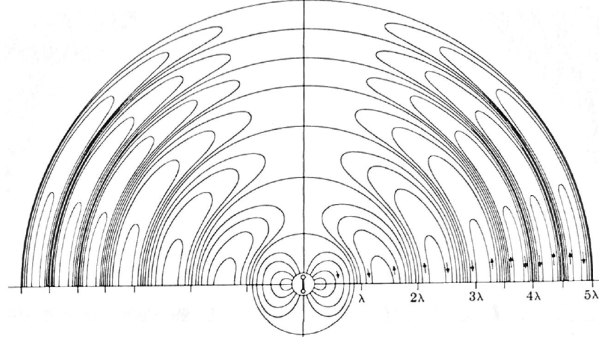


Figura A.7.1. Líneas de campo eléctrico producidas por un dipolo oscilante [33]

A.8. Dispersión por una esfera

Recordemos que la ecuación vectorial de onda surge al aplicar el rotacional a la *Ley diferencial de Faraday* (ver sec.1.1) en ausencia de cargas externas,

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = \omega^2 \epsilon_0 \mu_0 \mathbf{E} \quad (\text{A.8.1})$$

Además de suponer una dependencia armónica de los campos vectoriales. Además tomando el rotacional de la *ley diferencial de Ampere*

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{H}) = \omega^2 \epsilon_0 \mu_0 \mathbf{H} \quad (\text{A.8.2})$$

Después de usar la identidad

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla \cdot (\nabla \mathbf{A}) \quad (\text{A.8.3})$$

se obtienen las ecuaciones de onda vectoriales eléctrica y magnética

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = \mathbf{0} \quad (\text{A.8.4})$$

$$\nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = \mathbf{0} \quad (\text{A.8.5})$$

Con $k^2 = \omega^2 \epsilon_0 \mu_0$. Es posible generar este tipo de relaciones vectoriales, por ejemplo dada una función escalar Φ y un vector arbitrario \mathbf{c} , se puede proponer una función vectorial

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{c}\Phi) \quad (\text{A.8.6})$$

Se elige de esta manera pues al tomar la divergencia de \mathbf{M} se obtiene

$$\nabla \cdot \mathbf{M} = \nabla \cdot (\nabla \times (\mathbf{c}\Phi)) = 0 \quad (\text{A.8.7})$$

Al usar las identidades vectoriales

$$\nabla^2 \mathbf{M} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{M}) - \nabla \times \nabla \times \mathbf{M} \quad (\text{A.8.8})$$

Per usando (A.8.7) se simplifica a

$$\nabla^2 \mathbf{M} = -\nabla \times \nabla \times \mathbf{M} \quad (\text{A.8.9})$$

Usando más identidades vectoriales se llega a

$$\nabla^2 \mathbf{M} + k^2 \mathbf{M} = \nabla \times [\mathbf{c}(\nabla^2 \Phi + k^2 \Phi)] \quad (\text{A.8.10})$$

APÉNDICE A. APÉNDICE DESARROLLOS TEÓRICOS
A.8. DISPERSIÓN POR UNA ESFERA

Para que \mathbf{M} cumpla la ecuación de onda vectorial, entonces Φ debe satisfacer la ecuación de onda escalar

$$\nabla^2\Phi + k^2\Phi = 0 \quad (\text{A.8.11})$$

además si se construye otra función vectorial \mathbf{N} tal que

$$\mathbf{N} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}}{k} \quad (\text{A.8.12})$$

Claramente la divergencia de \mathbf{N} es cero, así mismo satisface la ecuación vectorial de onda

$$\nabla^2\mathbf{N} + k^2\mathbf{N} = \mathbf{0} \quad (\text{A.8.13})$$

Así que se tiene $\nabla \times \mathbf{N} = k\mathbf{M}$, por lo tanto \mathbf{M} y \mathbf{N} tienen todas las propiedades de un campo EM. El problema de encontrar soluciones a las ecuaciones de campo, se reduce al problema de encontrar soluciones a las ecuaciones escalares de onda. Diremos que la función escalar Φ es una función generadora para los vectores armónicos \mathbf{M} y \mathbf{N} , mientras que el vector \mathbf{c} es conocido como el vector guía.

La elección de las funciones generatrices es dictada por la simetría del problema, dado que estamos interesados en el problema de dispersión de una esfera, entonces elegiremos Φ que satisfacen la ecuación de onda en coordenadas esféricas polares (r, θ, Φ) . Mientras que si el vector guía se elige como $\mathbf{c} = \mathbf{r}$, entonces \mathbf{M} es una solución de la ecuación de onda en coordenadas esféricas polares. Notemos que \mathbf{M} siempre es tangencial a la esfera, pues $\mathbf{r} \cdot \mathbf{M} = \mathbf{r} \cdot (\nabla \times (\mathbf{r}\Phi)) = 0$.

La ecuación de onda escalar en coordenadas esféricas es

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} + k^2 \Phi = 0 \quad (\text{A.8.14})$$

Al proponer una solución de la forma

$$\Phi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (\text{A.8.15})$$

Se obtiene tres ecuaciones diferenciales desacopladas, lo unico que las relaciona, son los parámetros m y n

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m^2\Phi = 0 \quad (\text{A.8.16})$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0 \quad (\text{A.8.17})$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + [k^2 r^2 - n(n+1)] R = 0 \quad (\text{A.8.18})$$

Se pueden resolver cada una de éstas tres ecuaciones por separado, la primera ecuación (A.8.16) tiene soluciones linealmente independientes de la forma

$$\Phi_e = \cos m \phi, \quad \Phi_o = \sin m \phi \quad (\text{A.8.19})$$

Donde el subíndice de ϕ_e se refiere a solución par y de ϕ_o a la solución impar. Ya que la función Φ debe cumplir la condición

$$\lim_{\nu \rightarrow 2\pi} (\Phi(\phi + \nu)) = \Phi(\phi) \quad (\text{A.8.20})$$

Entonces m debe ser positivo y natural. Por otra parte las solución a (A.8.17) que son finitas en $\theta = 0$ y $\theta = \pi$ son las funciones asociadas de Legendre [57]

$$\Theta(\theta, m, n) = P_n^m(\cos \theta) \quad (\text{A.8.21})$$

APÉNDICE A. APÉNDICE DESARROLLOS TEÓRICOS
A.8. DISPERSIÓN POR UNA ESFERA

con $x = \cos \theta$, de grado n y orden m , donde $n = m, m + 1, \dots$ claramente cuando $m = 0$, entonces se obtienen los polinomios de Legendre, denotados por P_n . Se muestra el comportamiento de éstas funciones en $x \in (-1, 1)$, para las funciones de Legendre en Fig. A.8.1 (a) y las funciones asociadas de Legendre de primer orden, $m = 1$, y en Fig. A.8.1 (b).

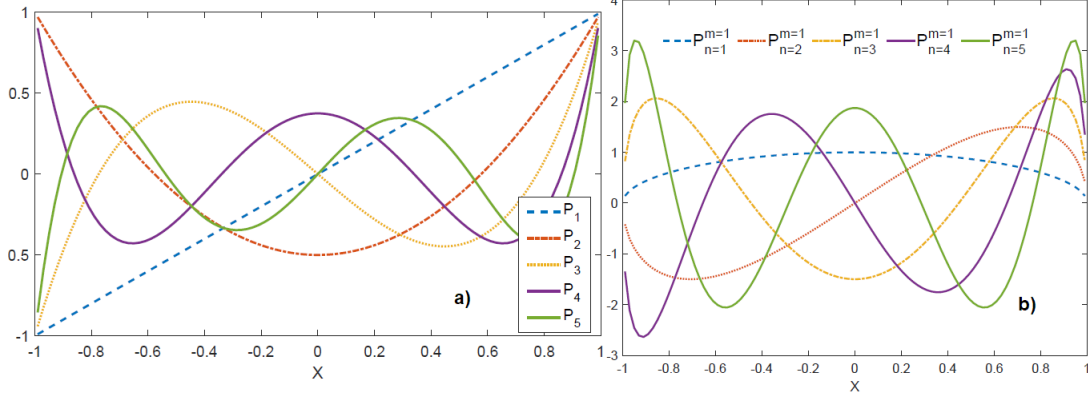


Figura A.8.1. Gráfico de algunas funciones de Legendre a) y asociadas de Legendre (de primer orden, $m=1$) b) de grado $n=1$ hasta $n = 5$.

Finalmente, si se introduce la variable adimensional $\rho = kr$ y se define la función $Z = R\sqrt{\rho}$, entonces (A.8.18) se convierte en

$$\rho \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{dZ}{d\rho} \right) + [\rho^2 - (n + 1/2)^2] Z = 0 \quad (\text{A.8.22})$$

Las soluciones independientemente lineales a (A.8.22) son las funciones de Bessel de primer y segundo tipo J_v y Y_v , donde $v = n + 1/2$ es medio entero. Por lo tanto las soluciones a (A.8.18) son las funciones esféricas de Bessel

$$j_n = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{n+1/2}(\rho) \quad (\text{A.8.23})$$

$$y_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} Y_{n+1/2}(\rho) \quad (\text{A.8.24})$$

Donde el factor $\sqrt{\pi/2}$ es introducido por conveniencia. Las funciones esféricas de Bessel satisfacen las relaciones de recurrencia

$$z_{n-1}(\rho) + z_{n+1}(\rho) = \frac{2n+1}{\rho} z_n(\rho) \quad (\text{A.8.25})$$

$$(2n+1) \frac{d}{d\rho} z_n(\rho) = n z_{n-1}(\rho) - (n+1) z_{n+1}(\rho) \quad (\text{A.8.26})$$

Donde z_n es j_n o y_n . Para los primeros 2 ordenes

$$\begin{aligned} j_0 &= \frac{\sin \rho}{\rho}, & j_1(\rho) &= \frac{\sin \rho}{\rho^2} - \frac{\cos \rho}{\rho} \\ y_0(\rho) &= -\frac{\cos \rho}{\rho}, & y_1(\rho) &= -\frac{\cos \rho}{\rho^2} - \frac{\sin \rho}{\rho} \end{aligned}$$

Mayores ordenes pueden ser obtenidos por recurrencia. Cabe resaltar que cualquier combinación lineal de j_n y y_n es una solución de A.8.18, sin embargo existen dos combinaciones que requieren

APÉNDICE A. APÉNDICE DESARROLLOS TEÓRICOS
A.8. DISPERSIÓN POR UNA ESFERA

mayor atención, que son llamadas funciones esféricas de Bessel de tercer tipo, o bien funciones esféricas de Hankel,

$$h_n^{(1)}(\rho) = j_n(\rho) + iy_n(\rho) \quad (\text{A.8.27})$$

$$h_n^{(2)}(\rho) = j_n(\rho) - iy_n(\rho) \quad (\text{A.8.28})$$

Finalmente, tenemos la estructura de las funciones generatrices que satisfacen la ecuación escalar de onda en coordenadas esféricas polares

$$\Phi_{emn} = \cos(m\phi)P_n^m(\cos\theta)z_n(kr) \quad (\text{A.8.29})$$

$$\Phi_{omn} = \sin(m\phi)P_n^m(\cos\theta)z_n(kr) \quad (\text{A.8.30})$$

En donde z_n es cualquiera de las cuatro funciones j_n , y_n , $h_n^{(1)}$ o $h_n^{(2)}$. Debido a la relación de completitud de las funciones $\cos m\phi$, $\sin m\phi$, $P_n^m(\cos\theta)$, $z_n(kr)$, cualquier función que satisfice la ecuación escalar de onda en coordenadas esféricas polares, puede ser expandida como una serie infinita en las funciones (A.8.29) y (A.8.30). Los vectores armónicos generados se obtienen de la definición anterior

$$\mathbf{M}_{emn} = \nabla \times (\mathbf{r}\Phi_{emn}) \quad (\text{A.8.31})$$

$$\mathbf{N}_{emn} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}_{emn}}{k} \quad (\text{A.8.32})$$

$$\nabla \times \mathbf{V} = \frac{1}{r^2 \sin\theta} \begin{vmatrix} \hat{r} & r\hat{\theta} & r\sin\theta\hat{\phi} \\ \frac{\partial}{\partial r} & \frac{\partial}{\partial \theta} & \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ V_r & rV_\theta & r\sin\theta V_\varphi \end{vmatrix} \quad (\text{A.8.33})$$

En nuestro caso ya que $\mathbf{r} = \hat{r}r$ la funcion generatriz multiplicada por \mathbf{r} quedaria escrita como

$$\mathbf{r}\Phi_{emn} = \hat{r}r\cos(m\phi)P_n^m(\cos\theta)z_n(kr) \quad (\text{A.8.34})$$

Así que al usar la definición de rotacional (A.8.33)

$$\nabla \times (\mathbf{r}\Phi_{emn}) = \frac{1}{r^2 \sin\theta} \begin{vmatrix} \hat{r} & r\hat{\theta} & r\sin\theta\hat{\phi} \\ \frac{\partial}{\partial r} & \frac{\partial}{\partial \theta} & \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ r\cos(m\phi)P_n^m(\cos\theta)z_n(kr) & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (\text{A.8.35})$$

Al evaluar las derivadas correspondientes, se obtiene

$$\mathbf{M}_{emn} = -\frac{m}{\sin\theta} \sin(m\phi)P_n^m(\cos\theta)z_n(\rho)\hat{\theta} - \cos(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} z_n(\rho)\hat{\phi} \quad (\text{A.8.36})$$

Al desarrollar el rotacional de esta última expresión se obtiene,

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{emn} &= \frac{z_n(\rho)}{\rho} (\cos(m\phi))n(n+1)P_n^m(\cos\theta)\hat{r} \\ &+ \cos(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [pz_n(\rho)]\hat{\theta} \\ &- m\sin(m\phi) \frac{P_n^m(\cos\theta)}{\sin\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)]\hat{\phi} \end{aligned} \quad (\text{A.8.37})$$

En la componente \hat{r} se usó la ecuación (A.8.17)

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{dP_n^m}{d\theta} \right) + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right] P_n^m = 0$$

El mismo procedimiento se puede usar para hallar \mathbf{M}_{omn} y \mathbf{N}_{omn} . Así que cualquier solución de las ecuaciones de campo, puede ser expandida en una serie infinita de las funciones que acabamos de desarrollar.

Expansión de una onda plana en vectores armónicos esféricos

Fijandonos en una onda plana, p-polarizada escrita en coordenadas esféricas

$$\mathbf{E}_i = E_o e^{ikr \cos\theta} \hat{x} \quad (\text{A.8.38})$$

Donde $\hat{x} = \sin\theta \cos\phi \hat{r} + \cos\theta \cos\phi \hat{\theta} - \sin\phi \hat{\phi}$. Así que expandiremos el campo, en vectores armónicos esféricos

$$\mathbf{E}_i = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=m}^{\infty} (B_{emn} \mathbf{M}_{emn} + B_{omn} \mathbf{M}_{omn} + A_{emn} \mathbf{M}_{emn} + A_{omn} \mathbf{M}_{omn}) \quad (\text{A.8.39})$$

Usando las propiedades de ortogonalidad, así como identidades útiles para los polinomios de Legendre asociados, se obtiene que el campo estará dado por

$$\mathbf{E}_i = E_o \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - iN_{e1n}^{(1)}) \quad (\text{A.8.40})$$

Donde $\mathbf{M}_{o1n}^{(1)}$ representa los vectores armónicos esféricos para los que la dependencia radial está dada por j_n esto al pedir que el campo sea finito en el origen, por otra parte, los coeficientes desaparecen a menos que $m=1$, por ende la sumatoria para m , se reduce a sólo un término [13], también se usa la generalización de la integral de Poisson para evaluar algunas integrales.

Campos internos y dispersados

Expandiremos los campos EM dispersos ($\mathbf{E}_s, \mathbf{H}_s$) y el campo ($\mathbf{E}_1, \mathbf{H}_1$) dentro de la esfera. Para poder obtener estos campos, se utiliza la condición a la frontera

$$(\mathbf{E}_i + \mathbf{E}_s - \mathbf{E}_1) \times \hat{r} = (\mathbf{H}_i + \mathbf{H}_s + \mathbf{H}_1) \times \hat{r} = 0 \quad (\text{A.8.41})$$

Ya que el campo debe ser finito en el origen, requiere que tomemos $j_n(k_1 r)$ como la función esférica de Bessel, con k_1 como el número de onda dentro de la esfera, así que la expansión de ($\mathbf{E}_1, \mathbf{H}_1$) es

$$\mathbf{E}_1 = E_o \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (c_n \mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - i d_n N_{e1n}^{(1)}) \quad (\text{A.8.42})$$

$$\mathbf{H}_1 = -\frac{k_1}{\omega \mu_1} E_o \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (c_n \mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - i d_n \mathbf{N}_{e1n}^{(1)}) \quad (\text{A.8.43})$$

con μ_1 como la permeabilidad de la esfera. Por otra parte en la región fuera de la esfera, j_n y y_n son bien definidos, así que la expansión del campo involucra ambas funciones. Sin embargo es conveniente si cambiamos a las funciones esféricas Hankel, h_n^1 y h_n^2 , éstas funciones se consideran por su comportamiento asintótico para valores grandes de r , se pueden aproximar por

$$h_n^{(1)}(kr) \sim \frac{(-i)^n e^{ikr}}{ikr} \quad (\text{A.8.44})$$

$$h_n^{(2)}(kr) \sim \frac{-i^n e^{-ikr}}{ikr} \quad (\text{A.8.45})$$

APÉNDICE A. APÉNDICE DESARROLLOS TEÓRICOS
A.8. DISPERSIÓN POR UNA ESFERA

Con la condición $kr \gg n^2$. La primera de éstas expresiones corresponde a una onda esférica saliente, mientras que la segunda, corresponde a una onda esférica entrante. Físicamente las ondas del campo dispersado a distancias grandes desde la partícula corresponden a una onda alejándose, por ende la expresión correspondiente es aquella formada por funciones esféricas de Bessel dadas por (A.8.44). La expansión de los campos dispersados son

$$\mathbf{E}_s = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (ia_n \mathbf{M}_{o1n}^{(3)} - b_n \mathbf{N}_{e1n}^{(3)}) \quad (\text{A.8.46})$$

$$\mathbf{H}_s = \frac{k}{\omega\mu_1} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (b_n \mathbf{M}_{o1n}^{(3)} + a_n \mathbf{N}_{e1n}^{(3)}) \quad (\text{A.8.47})$$

El superíndice (3) en las expresiones anteriores, hace referencia a que dichos vectores esféricos armónicos para los cuales la dependencia radial de las funciones generatrices, esta dada por una de las funciones de Hankel mencionadas antes (A.8.44).

Coefficientes de dispersión Para un valor de n dado, existen 4 coeficientes a_n, b_n, c_n y d_n que se pueden obtener al aplicar las condiciones de frontera en $r = a$ (radio de la esfera)

$$\mathbf{E}_{i\theta} + \mathbf{E}_{s\theta} = \mathbf{E}_{1\theta} \quad (\text{A.8.48})$$

$$\mathbf{H}_{i\theta} + \mathbf{H}_{s\theta} = \mathbf{H}_{1\theta} \quad (\text{A.8.49})$$

$$\mathbf{E}_{i\phi} + \mathbf{E}_{s\phi} = \mathbf{E}_{1\phi} \quad (\text{A.8.50})$$

$$\mathbf{H}_{i\phi} + \mathbf{H}_{s\phi} = \mathbf{H}_{1\phi} \quad (\text{A.8.51})$$

Se puede llegar a las ecuaciones

$$j_n(mx)c_n + h_n^{(1)}(x)b_n = j_n(x) \quad (\text{A.8.52})$$

$$\mu[mxj_n(mx)]'c_n + \mu_1[xh_n^{(1)}(x)]'b_n = \mu[xj_n(x)]' \quad (\text{A.8.53})$$

$$\mu mj_n(mx)d_n + \mu h_n^{(1)}(x)a_n = \mu_1 j_n(x) \quad (\text{A.8.54})$$

$$[mxj_n(mx)]'d_n + m[xh_n^{(1)}(x)]'a_n = m[xj_n(x)]' \quad (\text{A.8.55})$$

Donde la prima, indica diferenciación con respecto a el argumento en paréntesis, también se tiene el parámetro de tamaño y el índice de refracción relativo m

$$x = ka = 2\pi Na/\lambda \quad (\text{A.8.56})$$

$$m = k_1/k = N_1/N \quad (\text{A.8.57})$$

Donde N_1 y N son el índice de refracción de la partícula y el medio respectivamente.

Las ecuaciones anteriores permiten obtener una expresión que permite el calculo de los coeficientes

$$a_n = \frac{\mu m^2 j_n(mx)[xj_n(x)]' - \mu_1 j_n(x)[mxj_n(mx)]'}{\mu m^2 j_n(mx)[xh_n^{(1)}(x)]' - \mu h_n^{(1)}(x)[mxj_n(mx)]'} \quad (\text{A.8.58})$$

$$b_n = \frac{\mu_1 j_n(mx)[xj_n(x)]' - \mu j_n(x)[mxj_n(mx)]'}{\mu_1 j_n(mx)[xh_n^{(1)}(x)]' - \mu h_n^{(1)}(x)[mxj_n(mx)]'} \quad (\text{A.8.59})$$

$$c_n = \frac{\mu_1 j_n(x) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [x j_n(mx)]'}{\mu_1 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [m x j_n(mx)]'} \quad (\text{A.8.60})$$

$$d_n = \frac{\mu_1 m j_n(x) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 m h_n^{(1)}(x) [x j_n(mx)]'}{\mu m^2 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [m x j_n(mx)]'} \quad (\text{A.8.61})$$

mediante éstas ecuaciones es posible calcular los coeficientes hasta el término n, Bohren determina en que valor de n, la serie converge [13] el cual está en función del parámetro de tamaño

$$x + 4x^{1/3} + 2 \quad (\text{A.8.62})$$

En este apéndice se muestra el desarrollo de forma breve, para un desarrollo más extenso se puede consultar en la literatura [13, 64]

A.9. Coordenadas cilíndricas elípticas

Para un sistema elíptico cilíndrico, se cumple

$$x = a \cosh(u) \cos v, \quad (\text{A.9.1})$$

$$y = a \sinh(u) \sin v, \quad (\text{A.9.2})$$

$$z = z. \quad (\text{A.9.3})$$

Las familias de superficies coordenadas (Fig. A.9.1) son:

- a) Cilindros elípticos, $u = \text{cte. } 0 \leq u < \infty$.
- b) Cilindros hiperbólicos, $v = \text{cte. } 0 \leq v \leq 2\pi$.
- c) Planos paralelos al plano xy , $z = \text{cte. } -\infty \leq z \leq \infty$.

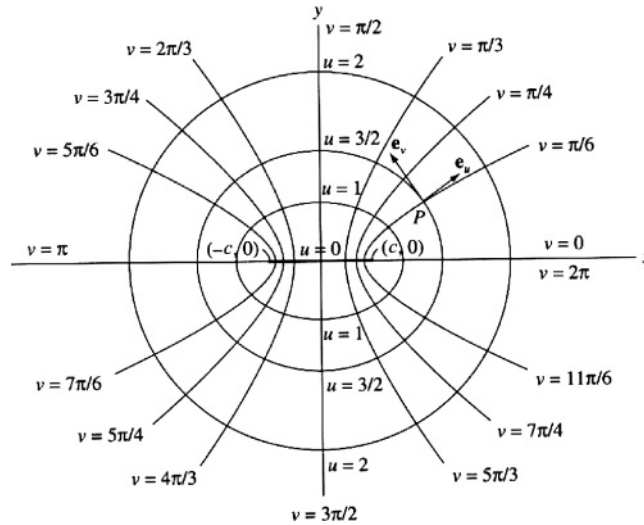


Figura A.9.1. Algunas superficies en coordenadas cilíndricas elípticas

Coordenadas esferoidales prolatas.

APÉNDICE A. APÉNDICE DESARROLLOS TEÓRICOS
A.9. COORDENADAS CILINDRICAS ELÍPTICAS

Podemos generar un sistema de 3 dimensiones en el sistema de coordenadas anterior, mediante la rotación alrededor de uno de los ejes (mayor o menor) de las elipses formadas, para ello es conveniente, introducir un ángulo azimutal φ . Rotando sobre el eje mayor, se obtienen las siguientes familias de superficies coordenadas:

- a) Esferoides prolatos: $u = \text{cte.}, 0 \leq u < \infty$
- b) Hiperboloides de dos hojas: $\nu = \text{cte.}, 0 \leq \nu \leq \pi$
- c) Medios planos a través del eje z: $\varphi = \text{cte.}, 0 \leq \varphi \leq 2\pi$

Para este sistema se cumplen las siguientes relaciones de transformación

$$x = a \sinh(u) \sin(\nu) \cos(\varphi), \quad (\text{A.9.4})$$

$$y = a \sinh(u) \sin(\nu) \sin(\varphi), \quad (\text{A.9.5})$$

$$z = a \cosh(u) \cos(\nu). \quad (\text{A.9.6})$$

Este tipo de sistemas son muy útiles en física, debido a que pueden abordar problemas de dos centros, es más, al usar las relaciones de geometría analítica básicas, se puede derivar un segundo sistema de coordenadas. Este sistema de coordenadas nuevo, puede usarse por ejemplo en la solución de la ecuación de onda de Schrödinger [57]. Se puede formar otro sistema de coordenadas al rotar sobre el eje menor (coordenadas esferoidales oblatas), sin embargo es muy similar al ya descrito.

Coordenadas elipsoidales confocales. Se pueden generalizar estos sistemas de coordenadas, que es nuestro interés primordial para abordar la descripción de los campos EM con los elipsoides, mediante un sistema (ξ, η, ζ)

- a) Elipsoides confocales que no tienen dos ejes iguales, $\xi = \text{cte.}$

$$\frac{x^2}{a^2 + \xi} + \frac{y^2}{b^2 + \xi} + \frac{z^2}{c^2 + \xi} = 1, \quad -c^2 \leq \xi \leq \infty \quad (\text{A.9.7})$$

- b) Hiperboloides de una hoja, $\eta = \text{cte.}$

$$\frac{x^2}{a^2 + \eta} + \frac{y^2}{b^2 + \eta} + \frac{z^2}{c^2 + \eta} = 1, \quad -b^2 \leq \eta \leq -c^2 \quad (\text{A.9.8})$$

- c) Hiperboloides de dos hojas, $\zeta = \text{cte.}$

$$\frac{x^2}{a^2 + \zeta} - \frac{y^2}{b^2 + \zeta} - \frac{z^2}{c^2 + \zeta} = 1, \quad -a^2 \leq \zeta \leq -b^2 \quad (\text{A.9.9})$$

donde las constantes a, b, c son los parámetros que describen a los elipsoides e hiperboloides, sujetos a las condiciones

$$a^2 > \zeta > b^2 > \eta > c^2 > \xi \quad (\text{A.9.10})$$

Estas condiciones se observan en los denominadores de (A.9.7, A.9.8, A.9.9).

Las coordenadas (ξ, η, ζ) determinan 8 puntos simétricamente localizados en cada uno de los octantes. Las ecuaciones de transformación del eje de coordenadas cartesianas, son [57]

$$x^2 = \frac{(a^2 + \xi)(a^2 + \eta)(a^2 + \zeta)}{(a^2 - b^2)(a^2 - c^2)} \quad (\text{A.9.11})$$

$$y^2 = \frac{(b^2 + \xi)(b^2 + \eta)(b^2 + \zeta)}{(a^2 - b^2)(c^2 - b^2)} \quad (\text{A.9.12})$$

$$z^2 = \frac{(c^2 + \xi)(c^2 + \eta)(c^2 + \zeta)}{(a^2 - c^2)(b^2 - c^2)} \quad (\text{A.9.13})$$

A.10. Ecuación de Laplace en coordenadas elípticas

Los factores de escala, definidos como

$$h_i = \sqrt{\sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial x_k}{\partial q_i}\right)^2} \quad (\text{A.10.1})$$

done x_k son las coordenadas cartesianas y q_i son las coordenadas elipsoidales. De esta forma los factores de escala son

$$h_\xi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{(\xi - \eta)(\xi - \zeta)}{(\xi + a^2)(\xi + b^2)(\xi + c^2)}} \quad (\text{A.10.2})$$

$$h_\eta = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{(\xi - \eta)(\eta - \zeta)}{(\eta + a^2)(\eta + b^2)(\eta + c^2)}} \quad (\text{A.10.3})$$

$$h_\zeta = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{(\zeta - \eta)(\zeta - \xi)}{(\zeta + a^2)(\zeta + b^2)(\zeta + c^2)}} \quad (\text{A.10.4})$$

Ahora usamos la definición del Laplaciano en coordenadas curvilineas para un campo escalar $\Phi(q_1, q_2, q_3)$ [57]

$$\nabla \cdot \nabla \Phi(q_1, q_2, q_3) = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left[\frac{\partial}{\partial q_1} \left(\frac{h_2 h_3}{h_1} \frac{\partial \Phi}{\partial q_1} \right) + \frac{\partial}{\partial q_2} \left(\frac{h_3 h_1}{h_2} \frac{\partial \Phi}{\partial q_2} \right) + \frac{\partial}{\partial q_3} \left(\frac{h_1 h_2}{h_3} \frac{\partial \Phi}{\partial q_3} \right) \right] \quad (\text{A.10.5})$$

Al aplicar esta última expresión, introduciendo cada uno de los factores de escala, y realizando algunas simplificaciones, se obtiene

$$\nabla \cdot \nabla \Phi = (\eta - \zeta) f(\xi) \frac{\partial}{\partial \xi} f(\xi) \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \right) + (\zeta - \xi) f(\eta) \frac{\partial}{\partial \eta} \left(f(\eta) \frac{\partial \Phi}{\partial \eta} \right) + (\xi - \eta) f(\zeta) \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(f(\zeta) \frac{\partial \Phi}{\partial \zeta} \right) \quad (\text{A.10.6})$$

con $f(q) = [(q + a^2)(q + b^2)(q + c^2)]^{1/2}$

Obtención de las soluciones del potencial usando la aproximación electrostática Se propone el potencial dentro del elipsoide Φ_1 , mientras que fuera del elipsoide se tiene un potencial Φ_2 representando la contribución del potencial perturbado por el elipsoide Φ_p y el potencial externo Φ dado por

$$\Phi(\xi, \eta, \zeta) = -E \left[\frac{(c^2 + \xi)(c^2 + \eta)(c^2 + \zeta)}{(a^2 - c^2)(b^2 - c^2)} \right]^{1/2} \quad (\text{A.10.7})$$

En distancias suficiente lejanas al elipsoide, Φ_p es despreciable. Por otra parte los potenciales deben ser continuos en la frontera del elipsoide

$$\Phi_1(0, \eta, \zeta) = \Phi(0, \eta, \zeta) = \Phi_p(0, \eta, \zeta) \quad (\text{A.10.8})$$

En este punto se puede buscar un conjunto de soluciones que satisfacen la ec. (A.10.6), sujetos a las condiciones de frontera y a la expresión del potencial externo, pero recordando que cuando se resolvió la ecuación de Laplace en coordenadas esféricas, se encontró que el campo incidente determina la expansión de las soluciones, usando esta información, se puede proponer que el potencial perturbado y el potencial externo Φ_1 tengan la forma

$$\Phi(\xi, \eta, \zeta) = F(\xi)(c^2 + \eta)(c^2 + \zeta) \quad (\text{A.10.9})$$

la expresión para $F(\xi)$, surge al sustituir la ec. (A.10.9) en la ec. (A.10.6), de modo que $F(\xi)$ debe satisfacer

$$f(\xi) \left(\frac{\partial}{\partial \xi} f(\xi) \frac{\partial F}{\partial \xi} \right) - \left(\frac{a^2 + b^2}{4} + \frac{\xi}{2} F(\xi) \right) = 0 \quad (\text{A.10.10})$$

APÉNDICE A. APÉNDICE DESARROLLOS TEÓRICOS
A.10. ECUACIÓN DE LAPLACE EN COORDENADAS ELÍPTICAS

Una solución es

$$F_1(\xi) = (c^2 + \xi)^{1/2} \quad (\text{A.10.11})$$

sin embargo, esta solución no es compatible para el potencial Φ_p , ya que al aumentar la distancia fuera de la partícula este no tiende a cero. Pero se puede obtener una segunda solución, utilizando el método de *variación de parámetros*, dada una ecuación diferencial cuya solución de su ecuación homogénea es conocida, mediante este método se desarrollan las soluciones de la ecuación diferencial con coeficientes no constantes, por ejemplo

$$y'' + p_1(x)y' + p_2(x)y = f(x) \quad (\text{A.10.12})$$

suponiendo que se conoce la solución de la ecuación homogénea

$$y'' + p_1(x)y' + p_2(x)y = 0 \quad (\text{A.10.13})$$

la cual es

$$y = c_1 y_1(x) + c_2 y_2(x) \quad (\text{A.10.14})$$

se busca una integral de (A.10.12) en la forma

$$y = v_1(x)y_1(x) + v_2(x)y_2(x) \quad (\text{A.10.15})$$

cuyo desarrollo puede ser consultado en libros de ecuaciones diferenciales [58], el cual consiste en una serie de sustituciones y derivaciones para hallar dichos coeficientes $v_i(x)$ dicho desarrollo lleva a la solución de la forma (A.10.15) con coeficientes variables, así que la solución viene dado por

$$y = y_1(x) \int \frac{-f y_2}{W(y_1, y_2)} dx + y_2(x) \int \frac{f y_1}{W(y_1, y_2)} dx \quad (\text{A.10.16})$$

en donde el simbolo $W(y_1, y_2)$ representa el Wronskiano. De esta última ecuación se observa la fórmula para obtener una segunda solución linealmente independiente para la ecuación diferencial de la ec. (A.10.10), usando la ec. (A.10.16), es decir

$$F_2(\xi) = F_1(\xi) \int_{\xi}^{\infty} \frac{dq}{F_1(q)f(q)} \quad (\text{A.10.17})$$

esta solución cumple con la condición

$$\lim_{\xi \rightarrow \infty} F_2(\xi) = 0 \quad (\text{A.10.18})$$

finalmente el potencial de perturbación de la partícula es

$$\Phi_p(\xi, \eta, \zeta) = C_2 F_2(\xi) [(c^2 + \eta)(c^2 + \zeta)]^{1/2} \quad (\text{A.10.19})$$

donde C_2 es una constante. Por otra parte el potencial dentro de la partícula debe ser finito en el origen, así que la primera solución es compatible

$$\Phi_1(\xi, \eta, \zeta) = C_1 F_1(\xi) [(c^2 + \eta)(c^2 + \zeta)]^{1/2} \quad (\text{A.10.20})$$

donde C_1 es otra constante. Al aplicar las condiciones a la frontera del potencial y de la componente normal del desplazamiento eléctrico \mathbf{D} que debe ser también continuo, se obtienen los valores de las constantes C_i .

Apéndice B

Apéndice Programas computacionales

Programa que calcula los coeficientes de Mie.

```
1 function result = Mie_abcd(m, x)
2 n_max=round(2+x+4*x^(1/3)); n=(1:n_max);
3 nu = (n+0.5); % nu es el grado de las funciones
4 z=m.*x; m2=m.*m;
5 fx= sqrt(0.5*pi./x); fz= sqrt(0.5*pi./z);
6 bx = besselj(nu, x).*fx;
7 bz = besselj(nu, z).*fz;
8 yx = bessely(nu, x).*fx;
9 hx = bx+i*yx;
10 blx= [sin(x)/x, bx(1:n_max-1)];
11 blz=[sin(z)/z, bz(1:n_max-1)];
12 ylx=[-cos(x)/x, yx(1:n_max-1)];
13 hlx= blx+i*ylx;
14 ax = x.*blx-n.*bx; % representa la derivada de
15 % [z j_{n}(z)]' = z j_{n-1}(z) - n j_{n}(z)
16 az = z.*blz-n.*bz; % [z h_{n}(1)(z)]' = zh_{n-1}(1)(z) - nh_{n}(1)(z)
17 ahx= x.*hlx-n.*hx;
18 an = (m2.*bz.*ax-bx.*az)./(m2.*bz.*ahx-hx.*az);
19 bn = (bz.*ax-bx.*az)./(bz.*ahx-hx.*az);
20 cn = (bx.*ahx-hx.*ax)./(bz.*ahx-hx.*az);
21 dn = m.*(bx.*ahx-hx.*ax)./(m2.*bz.*ahx-hx.*az);
22 result=[an; bn; cn; dn];
23 end
```

Programa que realiza el cálculo de las eficiencias de extinción, dispersión y absorción.

```
1 function result = Mie(m, x)
2 n_max=round(2+x+4*x^(1/3));
3 n=(1:n_max);cn=2*n+1;
4 x2=x*x;
5 in=Mie_abcd(m, x); % toma la salida de Mie_abcd, que se
6 % vuelve input para los siguientes calculos
7 anp=(real(in(1,:))); % toma todas las partes reales de los a_{n}
8 anpp=(imag(in(1,:))); % toma todos las partes imaginarias de los a_{n}
9 bnp=(real(in(2,:))); % toma todas las partes reales de los b_{n}
10 bnpp=(imag(in(2,:))); % toma todos las partes imaginarias de los b_{n}
11
12 dn=cn.*(anp+bnp); % suma la parte real de a_{n}+b_{n}
13 q=sum(dn); % hace la suma para todos los n
```

APÉNDICE B. APÉNDICE PROGRAMAS COMPUTACIONALES

```
14 ext=2*q/x2;
15 en=cn.*(anp.*anp+anpp.*anpp+bnp.*bnp+bnpp.*bnpp);
16 q=sum(en);
17 sca=2*q/x2;
18 abs=ext-sca;
19 result=[ext sca abs];
20 end
```

Programa que realiza el cálculo de la curva de absorción para NPs esféricas usando el formalismo de Mie.

```
1 %% Lectura de datos oro
2 filename = 'datos.xlsx';
3 lam = xlsread(filename,'A1:A44'); % Lambda
4 ere = xlsread(filename,'B1:B44'); % Parte real
5 eim = xlsread(filename,'C1:C44'); % Parte imaginaria
6 %% Constantes
7 n_med = 1; % Indice de refraccion medio anfitrión.
8 e_med= sqrt(n_med); % Cte. dielectrica medio anfitrión.
9 e_au=ere+i*eim;
10 n_au =sqrt(e_au);
11 a=20e-9; % Radio de NP (nm).
12 m =n_au/n_med;
13 x = (2*pi./lam)*a*m;
14 for c=1:lon % Generar eficiencias
15 s=Mie(m(c),x(c)); % Accede a Mie, que calcula q_{abs}
16 g(c)=s(3);
17 end
18 %% Curva
19 plot(lam,g)
```

Bibliografía

- [1] Maier, S. (2007). *Plasmonics: Fundamentals and application*. Nueva York, EEUU: Springer Science+Business Media LLC.
- [2] Ashcroft, N y Mermin, N. (1976). *Solid State Physics*. Orlando, EEUU: Harcourt.
- [3] Raether, H. (1986). *Surface Plasmons on smooth and rough surface and on Gratings*. Berlin: Springer-Verlag.
- [4] Wood, R. (1902). On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum. *Philosophical Magazine*, 4, 396-402.
- [5] Rayleigh, L. (1907). On the Dynamical Theory of Gratings. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 79, 399-416.
- [6] Fano, U. (1941). The Theory of Anomalous Diffraction Gratings and of Quasi-Stationary Waves on Metallic Surfaces (Sommerfeld's Waves). *Journal of the Optical Society of America*, 31, 213-222.
- [7] Otto, A. (1968). Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 216, 398-410.
- [8] Fujiwara, H. (2007). *Spectroscopic Ellipsometry*. Wiley.
- [9] Kretschmann, E. and Raether, H. (1968). Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light (surface plasma waves excitation by light and decay into photons applied to nonradiative modes). *Zeitschrift für Naturforschung*, 23A, 2135-2136.
- [10] Vidal, F. J. G. and Moreno, L. M. (2008). Plasmones superficiales. *Investigación y Ciencia*, 385, 66-76.
- [11] Pockrand, I., Swalen, J., Gordon II, J. y Philpott, M. (1977). Surface plasmon spectroscopy of organica monolayer assemblies. *Surface Science*, 74, 237-244.
- [12] Mie, G. (1908). Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annals of Physics*, 25, 377-445.
- [13] Bohren, C. y Huffman, D. (1983). *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. New York, EEUU: Wiley-Interscience.
- [14] Barber, P., Chang, R. y Massoudi, H.. (1983). Surface-Enhanced Electric Intensities on Large Silver Spheroids. *Physical Review Letters*, 50, 997-1000.
- [15] Alvarez-Puebla, R., Liz-Marzán, L., y García de Abajo, F. (2010). Light Concentration at the Nanometer Scale. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1, 2428-2434.

- [16] Maier, S., Brongersma, M., Kik, P. y Atwater, A. (2002). Observation of near-field coupling in metal nanoparticle chains using far-field polarization spectroscopy. *Physical Review B*, 65, 193408.
- [17] Jain, P. y El-Sayed, M. (2006). Surface Plasmon Resonance Sensitivity of Metal Nanostructures: Physical Basis and Universal Scaling in Metal Nanoshells. *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 17451-17454.
- [18] Pérez, J., Pastoriza, I., Liz-Marzán, L. y Mulvaney, P. (2005). Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 249, 1870-1901.
- [19] Homola, J., Yee, S., Gauglitz, G. (1999). Surface plasmon resonance sensors: review. *Sensors and Actuators B*, 54, 3-15.
- [20] Oldenburg, S., Averitt, R. y Westcott, S. (1998). Nanoengineering of optical resonances. *Chemical Physics Letters*. 288, 243-247.
- [21] Sendroui, I., Warner, M., Corn, R. (2009). Fabrication of Silica-Coated Gold Nanorods Functionalized with DNA for Enhanced Surface Plasmon Resonance Imaging Biosensing Applications. *Langmuir*, 25, 11282-11284.
- [22] Altuzar, V., Mendoza-Barrera, C., Muñoz, M., Mendoza-Alvarez, J. y Sánchez-Sinencio, F. (2010). Análisis Cuantitativo de Interacciones Moleculares Proteína-Proteína mediante la combinación de Microarreglos y un Lector Óptico basado en el fenómeno de Resonancia de Plasmones Superficiales. *Revista Mexicana de Física*, 56, 147-154.
- [23] Nagata, K. y Handa, H. (2000) *Real-Time Analysis of Biomolecular Interactions Applications of BIACORE*. Japan: Springer.
- [24] Shumaker-Parry, J. y Campbell, C. (2004). Quantitative Methods for Spatially Resolved Adsorption/Desorption Measurements in Real Time by Surface Plasmon Resonance Microscopy. *Analytical chemistry*, 76, 907-917.
- [25] Shuwen, Z., Baillargeat, D., Ho, H. y Yong, K. (2014). Nanomaterials enhanced surface plasmon resonance for biological and chemical sensing applications. *Chemical Society Reviews*, 43, 3426-3452.
- [26] Jana, N., Gearheart, L. y Murphy, C. (2001). Wet Chemical Synthesis of High Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105, 4065-4067.
- [27] Jana, N., Gearheart, L. y Murphy, C. (2001). Seed-Mediated Growth Approach for Shape-Controlled Synthesis of Spheroidal and Rod-like Gold Nanoparticles Using a Surfactant Template. *Advanced Materials*, 13, 1389-1393.
- [28] Yang, J., Wu, J., Wu, Y., Wang, J., Chia-chun, C. (2005). Organic solvent dependence of plasma resonance of gold nanorods: A simple relationship. *Chemical Physics Letters*, 416, 215-219.
- [29] Xie, Y., Guo, S., Guo, C., He, M., Chen, D., Ji, Y., Chen, Z., Wu, X., Liu, Q., and Xie, S. (2013). Controllable two-stage droplet evaporation method and its nanoparticle self-assembly mechanism. *Langmuir*, 29, 6232-6241.
- [30] Martín, A., Schopf, C., Pescaglini, A., Wang, J. J., and Iacopino, D. (2014). Facile formation of ordered vertical arrays by droplet evaporation of Au nanorod organic solutions. *Langmuir*, 30, 10206-10212.
- [31] Bravo, D. (2003). *Kevins Glossary Chemistry*. Jaipur, India: ABD Publishers.

- [32] Baranov, D., Fiore, A., Van Huis, M., Giannini, C., Falqui, A. Lafont, U., Zandbergen, H., Zanella, M., Cingolani, R. y Manna, L. (2010). Assembly of Colloidal Semiconductor Nanorods in Solution by Depletion Attraction. *Nano Letters*, 10, 743-749.
- [33] Milford, F., Reitz, J. y Christy, R. (2001). *Fundamentos de la teoría electromagnética*. Addison-Wesley Iberoamericana.
- [34] Simon, S. (2013). *The Oxford Solid State Basics*. New York, EEUU: Oxford University Press.
- [35] Dresselhaus, M. (2018). *Solid State Properties*. Alemania: Springer-Verlag.
- [36] Wooten, F. (1972). *Optical properties of solids*. New York, EEUU: Academic Press Inc.
- [37] Johnson, P. y Christy, R. (1972). Optical constants of the noble metals. *Physical Review B*, 6, 4370-4379.
- [38] Quinten, M. (2011). *Optical Properties of Nanoparticle Systems*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag and Co.
- [39] Leng, J., Opsal, J., Chu, H., Senko, M. y Aspnes, D. (1998). Analytic representations of the dielectric functions of materials for device and structural modeling. *Thin Solid Films*, 313-314,132-136.
- [40] Etchegoin, P., Le-Ru, E. y Meyer, M. (2006). An analytic model for the optical properties of gold. *Journal of Chemical Physics*, 125,164705.
- [41] Hövel, H., Fritz, S., Hilger, A. y Kreibig, U (1993). Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping. *Physical Review B*, 48 178-188.
- [42] Link, S., Mohamed, M., El-Sayed, M. (1999). Simulation of the Optical Absorption Spectra of Gold Nanorods as a Function of Their Aspect Ratio and the Effect of the Medium Dielectric Constant. *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 3073-3077.
- [43] Link, S. y El-Sayed, M. (1999). Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 8410-8426.
- [44] Kreibig, U. y Vonfrags, C. (1969). The Limitation of Electron Mean Free Path in Small Silver Particles. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 224, 307-323.
- [45] Kittel, C. (1996). *Introduction to Solid State Physics*. Hoboken, EEUU: John Wiley and Sons.
- [46] Pathria, R. (1996). *Statistical Mechanics*. Oxford, United Kingdom: Butterworth-Heinemann.
- [47] Dawson, P., de Fornel, F. y Goudonnet, J. (1994). Imaging of Surface Plasmon Propagation and Edge Interaction Using a Photon Scanning Tunneling Microscope. *Physical Review letters*, 72, 2927-2930.
- [48] Homola, J. (2006). *Surface Plasmon Resonance Based Sensors* New York, EEUU: Springer.
- [49] Ctyroky, J., Homola, J., Lambeck, P., Musa, S., Hoekstra, H., Harris, R., Wilkinson, J., Usievich, B. y Lyndin, N. (1999). Theory and modelling of optical waveguide sensors utilising surface plasmon resonance. *Sensors and Actuators B*, 54, 66-73.
- [50] Regatos, D., Moreno, V. (2012). *Biosensores ópticos de alta sensibilidad basados en técnicas de modulación plasmónica* (tesis doctoral). Universidad de Santiago de Compostela, Galicia, España.
- [51] Jackson, J. (1999). *Classical Electrodynamics*. John Wiley and Sons, 3 edition.

- [52] Haiss, W., Thanh, N., Aveyard, J. y Fernig, D. (2007). Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-Vis Spectra. *Analytical Chemistry*, 79, 4215- 4221.
- [53] Hodoroaba, V., Unger, W. y Shard, A. (2020). *Characterization of Nanoparticles, measurement processes for Nanoparticles*. Cambridge, EEUU: Elsevier.
- [54] Maetlzer, C.(2002). MATLAB functions for Mie scattering and absorption, version 2. *IAP Res. Rep* 8(1).
- [55] Noguez, C. (2005). Optical properties of isolated and supported metal nanoparticles. *Optical Materials*, 27,1204.
- [56] Noguez, C. (2007). Surface plasmons on metal nanoparticles: The influence of shape and physical environment. *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 3806.
- [57] Arfken, G. y Weber, H.(2001) *Mathematical Methods for Physicists* Orlando, Florida : Academic press.
- [58] Sokolnikoff, I. y Redheffer, R. (1958) *Mathematics of Physics and modern engineering*. New York, EEUU: McGraw-Hill Book Company, Inc.
- [59] Gans, R. (1915). Fortpflanzung des Lichts durch ein inhomogenes Medium. *Annalen der Physik*, 352, 709-736.
- [60] Papavassiliou, G. (1979). Optical properties of small inorganic metal particles. *Progress in Solid State Chemistry*, 12, 185-271.
- [61] Barnes, W. (2016). Particle plasmons: Why shape matters. *American Journal of Physics*, 86, 593-603.
- [62] Chen, H., Lei, Q., and Wang, J. (2013). Gold nanorods and their plasmonic properties. *Chemical Society Review*, 42, 2679-2724.
- [63] Lorentz, H. (1916). *The theory of electrons and its applications to the phenomena of light propagation and radiant heat* . New York, EEUU: Leipzig.
- [64] Born, M. y Wolf, E. (1980) *Principles of optics*. Oxford, Inglaterra: Pergamon Press.
- [65] Myroshnychenko V., Rodriguez, J., Pastoriza, I., Funston, A., Novo, C., Mulvaney, P., Liz-Marzán, L. y García, F. (2008). Modelling the optical response of gold nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, 37, 1792-1805.
- [66] Aspnes, D. (1981). Local-field effects and effective medium theory: A microscopic perspective. *American Journal of Physics*, 50, 704-709.
- [67] Garnett, J. (1906). Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions. *Philosophical Transaction of the Royal Society*, 205-237.
- [68] Thearith, U., Liz-Marzan, L., Mulvaney, P. (2001). Optical Properties of Thin Films of Au@SiO₂ Particles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105, 3441-3452.
- [69] García, M., Llopis, J. y Paje, S. (1999). A simple model for evaluating the optical absorption spectrum from small Au-colloids in sol-gel films. *Chemical Physics Letters*, 315, 313-320.
- [70] Sareni, B., L.Krahenbuhl, A.Beroual, y C.Brosseau (1996). Effective dielectric constant of periodic composite materials. *Journal of Application Physics*, 80,1688.

- [71] Koledintseva, M., DuBroff, R. y Schwartz, R. (2006). A Maxwell Garnett model for dielectric mixtures containing conducting particles at optical frequencies. *Progress In Electromagnetics Research*, 63, 223-242.
- [72] Bruggeman, D. (1935). Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen. *Annalen der Physik Leipzig*, 24, 636-664.
- [73] Feldheim, D. y Foss, C. (2002). *Metal Nanoparticles synthesis characterization and applications*. New York, EEUU: Marcel Dekker, Inc.
- [74] Meier, M. and Wokaun, A. (1983). Enhanced fields on large metal particles: dynamic depolarization. *Optics Letters*, 8, 581.
- [75] Anghinolfi, L. (2012) *Self-Organized Arrays of Gold Nanoparticles. Morphology and Plasmonic Properties*. Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag.
- [76] Zeman, E. y Schatz, G. (1987). An Accurate Electromagnetic Theory Study of Surface Enhancement Factors for Ag, Au, Cu, Li, Na, Al, Ga, In, Zn, and Cd. *The Journal of Physical Chemistry*, 91, 634-643.
- [77] Rechberger, W., Hohenau, A., Leitner, A., Krenn, J., Lamprecht, B., Aussenegg, F. (2003). Optical properties of two interacting gold nanoparticles. *Optics Communications*, 22, 137-141.
- [78] Kottmann, J. y Martin, O. (2001). Retardation-induced plasmon resonances in coupled nanoparticles. *Optics Letters*, 26, 1096-1098.
- [79] Kottmann, J. y Martin, O. (2000). Accurate Solution of the Volume Integral Equation for High-Permittivity Scatterers. *IEEE Transactions on antennas and propagation*, 48, 1719-1726.
- [80] Quinten, M., Leitner, A., Krenn, J. y Aussenegg, F. (1998). Electromagnetic energy transport via linear chains of silver nanoparticles. *Optics letters*, 23, 1331-1333.
- [81] Yamaguchi, T., Yoshida, S. y Kinbara, A. (1974). Optical effect of the substrate on the anomalous absorption of aggregated silver films. *Thin Solid Films*, 21, 173-187.
- [82] Alvarez-Puebla, R., Agarwal, A., Manna, P., Khanal, B., Aldeanueva-Potel, P., Carbó-Argibay, E., Pazos-Pérez, N., Vigderman, L., Zubarev, E., Kotov, N., y Liz-Marzán, L. (2011). Gold nanorods 3d-supercrystals as surface enhanced raman scattering spectroscopy substrates for the rapid detection of scrambled prions. *PNAS*, 108, 8157-8161.
- [83] Jain, P., Eustis, S. y El-Sayed, M. (2006). Plasmon Coupling in Nanorod Assemblies: Optical Absorption, Discrete Dipole Approximation Simulation, and Exciton-Coupling Model. *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 18243-18253.
- [84] Barrera, R., Villaseñor P., Mochán, L. y Monsivais, G. (1993). Effective dielectric response of a composite with aligned spheroidal inclusions. *Physical review B*, 47, 8528-8538.
- [85] Barrera, R., Villaseñor P., Mochán, L. y Monsivais, G. (1988). Renormalized polarizability in the Maxwell Garnett theory. *Physical review B*, 38, 5371-5379.
- [86] Yang, W., Schatz, G. y Van Duyne, R. (1995). Discrete dipole approximation for calculating extinction and Raman intensities for small particles with arbitrary shapes. *Journal Chemical Physics*, 103, 869-875.
- [87] Draine, B., Flatau, J. (1994). Discrete-dipole approximation for scattering calculations. *Journal of the Optical Society of America A*, 11, 1491-1499.

- [88] Hansen, W. (1968). Electric Fields Produced by the Propagation of Plane Coherent Electromagnetic Radiation in a Stratified Medium. *Journal of the Optical Society of America*, 58, 380-390.
- [89] Yamamoto, M. (2002). Surface Plasmon Resonance (SPR) Theory: Tutorial. *Review of Polarography*, 48, 209-237.
- [90] Azzam, R. y Bashara, N. (1977). *Ellipsometry and polarized light*. New York, EEUU: North-holland.
- [91] Figueiredo, N. y Cavaleiro, A. (2020). Dielectric Properties of Shape-Distributed Ellipsoidal Particle Systems. *Plasmonics*, 15, 379-397.
- [92] Barrera, R., Villaseñor P., Mochán, L. y Monsivais, G. (1991). Optical properties of two-dimensional disordered systems on a substrate. *Physical review B*, 43, 13819-13826.
- [93] Fu, J, Park, B. y Zhao, Y. (2009). Nanorod-mediated surface plasmon resonance sensor based on effective medium theory. *Applied optics*, 48, 4637-4649.
- [94] Schasfoort,R. y Tudos, A. (2008) *Handbook of Surface Plasmon Resonance*. EEUU: RSC Publishing.
- [95] Haynes, W. (2014) *Handbook of chemistry and Physics*.Florida, EEUU: CRC Press.
- [96] Jung, L., Campbell, C., Chinoswsky, T., Mar, M., Yee, S. (1998). Quantitative Interpretation of the Response of Surface Plasmon Resonance Sensors to Adsorbed Films. *Langmuir*, 14, 5636-5648.
- [97] Pocoví, S. y Pérez, J. (2013). *Nanopartículas de oro: procesos fotoinducidos y estudios de transferencia de fase* (tesis doctoral) Universitat de València, España.
- [98] Hulteen, J. y Martin, C. (1997). A general template-based method for the preparation of nanomaterials John C. *Journal of Materials Chemistry*, 7, 1075-1087.
- [99] Yu, Y., Chang, C., Lee, C. y Wang, C. (1997). Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101, 6661-6664.
- [100] Huang, X., Neretina, S. y El-sayed, M. (2009). Gold Nanorods: From Synthesis and Properties to Biological and Biomedical Applications. *Advances materials*, 21, 4880-4910.
- [101] Wiesner, J. y Wokaun, A.(1989). Anisometric gold colloids. Preparation, caracterizacion and optical properties. *Chemical Physics Letters*, 157, 569-575.
- [102] Gao, J., Bender, C. y Murphy, C.(2003). Dependence of the Gold Nanorod Aspect Ratio on the Nature of the Directing Surfactant in Aqueous Solution. *Langmuir*, 19, 9065-9070.
- [103] Mohamed, M., Ismail, K., Link, S. y El-Sayed, M. (1998). Thermal Reshaping of Gold Nanorods in Micelles. *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 9370-9374.
- [104] Nikoobakht, B. y El-Sayed, M. (2003). Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. *Chemistry of Materials*, 15, 1957- 1962.
- [105] Murphy, C., Sau, T., Gole, A., Orendorff, C., Gao, J., Gou, L., Hunyadi, S. y Li, T. (2005). Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications. *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 13857-13870.
- [106] Gole, A. y Murphy, C. (2004). Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanorods: Role of the Size and Nature of the Seed. *Chemistry of Materials*, 16, 3633-3640.

- [107] Vigderman, L., Khanal, B. y Zubarev, E. (2012). Functional Gold Nanorods: Synthesis, Self-Assembly, and Sensing Applications. *Advanced Materials*, 24, 4811-4841.
- [108] Kreuzer, M., Quidant, R., Badenes, G. y Marco, M. (2006). Quantitative detection of doping substances by a localized surface plasmon sensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 21, 1345-1349.
- [109] Nikoobakht, B. y El-sayed, M.(2001). Evidence for Bilayer Assembly of Cationic Surfactants on the Surface of Gold Nanorods. *Langmuir*, 17, 6368-6374.
- [110] Gómez-Graña, S., Hubert, F., Testard, F., Guerrero-Martínez, A., Grillo I., Liz-Marzán, L. y Spalla, O. (2012). Surfactant (Bi)Layers on Gold Nanorods. *Langmuir*, 28, 1453-1459.
- [111] Khanal, B. y Zubarev, E. (2007). Rings of Nanorods. *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 2195-2198.
- [112] Thierry, B., Ng, J. Krieg, T. y Griesser, H. (2009). A robust procedure for the functionalization of gold nanorods and noble metal nanoparticles. *Chemical Communications*, 1724-1726.
- [113] Caswell, K., Wilson, J., Bunz, U. y Murphy, C. (2003). Preferential End-to-End Assembly of Gold Nanorods by Biotin-Streptavidin Connectors. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 13914-13915.
- [114] Prevo, B., Kuncicky, D. y Velez, O.(2007). Engineered deposition of coatings from nano- and micro-particles: A brief review of convective assembly at high volume fraction. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 311,2-10.
- [115] Liu, J., Kan, C., Li, Y., Xu, H., Ni, Y., and Shi, D. (2014). End-to-end and side-by-side assemblies of gold nanorods induced by dithiol poly(ethylene glycol). *Applied Physics Letters*, 104,253105.
- [116] Skoog, D., Holler, F. y Nieman, T. (2001). *Principios de Análisis instrumental*. Madrid, España: McGRAW-HILL.