Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

Amplificación del campo eléctrico local debido a nanopartículas metálicas.

Tesis presentada al

Posgrado en Ciencias
(Física Aplicada)

como requisito parcial para la obtención del grado de

Maestra en Ciencias

Presenta

Adriana Inclán Ladino

asesorada por

Dr. Maximino Luis Arroyo Carrasco.

Puebla Pue.
Enero 2015

Título: Amplificación del campo eléctrico local debido a nanopartículas metálicas.
Estudiante: Adriana Inclán Ladino

COMITÉ

Dra. Marcela Maribel Méndez Otero
Presidente

Dra. Martha Alicia Palomino Ovando
Secretario

Dr. Rubén Ramos García
Vocal

Dr. Benito Flores Desirena
Suplente

Dr. Maximino Luis Arroyo Carrasco.
Asesor

Índice general

Resumen **v**

1. Introducción **1**

2. Fundamentos teóricos **7**
2.1. Campo eléctrico local y la relación de Clausius-Mossotti. 7
2.2. Los metales y su interacción con la luz. 15
2.2.1. Propagación de la luz en un medio conductor. 15
2.2.2. Modelo de Drude. 17
2.2.3. Plasmones superficiales. 19
2.2.3.1. Plasmones de superficie localizados. 23
2.3. Óptica no lineal. 28
2.3.1. Índice de refracción dependiente de la intensidad. 30
2.3.1.1. Lente térmica. 30
2.3.1.2. Efecto óptico Kerr. 33

3. Materiales ópticos nanocompuestos. **35**
3.1. Modelo de Maxwell Garnett. 36
3.2. Modelo de Bruggeman. 38
3.3. Modelo de capas. 41
3.4. Susceptibilidad no lineal para un nanocompuesto tipo Maxwell Garnett. 45
3.5. Susceptibilidad no lineal para un nanocompuesto tipo Bruggeman. 47
3.6. Determinación del índice de refracción no lineal de nanopartículas de oro en suspensión. 48

4. Conclusiones. **55**

Resumen

En este proyecto se estudió la interacción luz-medio conductor para entender la generación de plasmones superficiales en interfaces metal-dieléctrico y la amplificación del campo eléctrico local como resultado de la oscilación coherente de electrones libres confinados en estructuras metálicas nanométricas.

Se estudiaron el modelo de lente térmica para explicar el comportamiento de un líquido en presencia de un haz láser Gaussiano y los modelos de Maxwell Garnett y de Bruggeman para comprender los efectos del campo eléctrico local en la respuesta óptica no lineal de un material nanocompuesto. Estos modelos se aplicaron a nanopartículas de oro en suspensión para determinar su respuesta óptica no lineal de origen térmico y electrónico comparándolos con resultados medidos experimentalmente usando z-scan.

Capítulo 1

Introducción

El estudio de la interacción radiación-materia bajo condiciones específicas estructurales para el material y de iluminación es uno de los objetivos fundamentales en el área de fotónica.

Antes de la decada de los $60's$ sólo se podían observar y estudiar fenómenos ópticos lineales como la refléxión, refracción, dispersión y la difracción. La respuesta de un medio es proporcional al campo eléctrico y depende de sus propiedades intrínsecas.

Fue en 1960, año en el que T. Maiman construye el primer láser de rubí [1], cuando se puedieron generar respuestas ópticas no lineales en un medio óptico. El primer fenómeno óptico no lineal que se observó fue la generación de segundo armónico [2], el cual constituyó el punto de partida para la investigación en óptica no lineal.

Cuando la intensidad de luz es suficientemente alta, como la de un láser, se producen respuestas ópticas de los materiales proporcionales a potencias mayores a uno de la amplitud del campo, denominados *efectos ópticos no lineales* y la *óptica no lineal* se encarga de estudiarlos [3–5]. El cambio en el índice de refracción, en el coeficiente de absorción del medio o la generación de nuevas frecuencias son algunos de estos fenómenos, consecuencia de la respuesta óptica no lineal de un medio, cuyos orígenes físicos difieren y pueden explicarse clásicamente

considerando una polarización no lineal como respuesta del material. Estos efectos representan un campo de interés científico y tecnológico actual.

Uno de los efectos ópticos no lineales más comúnes consiste en el cambio de índice de refracción del material, para luz con la misma frecuencia que la incidente [6], fenómeno originado por efectos térmicos, reorientación molecular, movimiento de electrones, etc. El primer modelo para explicar el cambio de índice de refracción de un líquido, un efecto no lineal ocasionado por su aumento de temperatura debido a la radiación de un haz láser gaussiano fue propuesto por J. P. Gordon y colaboradores [7], resultó ser el parteaguas para otros modelos que determinan el origen térmico de la respuesta no lineal de un medio.

La caracterización de diversos materiales que presentan un cambio de índice de refracción cuando están sometidos a intensidades altas de radiación es una de las tareas primordiales de la óptica no lineal. Existen una gran variedad de métodos experimentales para determinar la refracción no lineal de un medio: la interferometría no lineal, mezcla de cuatro ondas degenerada, mezcla de tres ondas, etc. Dichos procedimientos son altamente precisos pero requieren complejos aparatos experimentales. La técnica de barrido en z [8] permite medir la magnitud y signo del cambio de índice de refracción en un material óptico no lineal por efecto de un haz de luz intenso, esencialmente un haz láser, fue propuesta por Sheik-Bahae y colaboradores [9]. Es un método ampliamente usado en la caracterización de materiales ópticos no lineales que inducen un cambio de fase $< 2\pi$ rad, producido por un haz con perfil de intensidad Gaussiano. Consiste en medir la transmitancia en eje, a campo lejano, en una abertura circular de radio $\approx 1mm$, para con esto medir los cambios en la extensión transversal del haz, resultado del cambio de fase inducido por un material no lineal, como cambios de intensidad en la región central del patrón de difracción. Aunque hay un gran número de trabajos experimentales y teóricos sobre el tema, poco se había considerado el carácter local o no local de la respuesta no lineal del medio, E.V. Garcia Ramirez y colaboradores [10, 11], han

propuesto un modelo que toma en cuenta la respuesta no local de un material no lineal, conjuntando en un solo tratamiento la automodulación espacial de fase y la técnica de barrido en z. Al aplicar el modelo propuesto a curvas de barrido en z en muestras de nanopartículas de oro suspendidas en agua, se reproducen adecuadamente los resultados experimentales [12], indicando que el modelo funciona en este caso, haciéndolo interesante ya que se sabe que en este caso está involucrada la presencia de plasmones superficiales en la amplificación del campo local y por ende en la respuesta no lineal.

Con el fin de entender el comportamiento macroscópico de un medio denso debido a un campo eléctrico externo, Lorentz hace un estudio a escala mesoscópica, es decir una región macroscópicamente pequeña pero microscópicamente grande [13–15]. Considera la polarizabilidad molecular, característica microscópica del medio, para relacionarla con la permitividad y la susceptibilidad eléctricas, propiedades macroscópicas. Lorentz halla que existe un campo eléctrico debido a la polarización de las moléculas del material, éste sumado al campo eléctrico externo es lo que llama *campo eléctrico local*.

El *campo eléctrico local* difiere del campo eléctrico externo aplicado, estos campos están relacionados mediante una constante de proporcionalidad llamada *factor de corrección del campo eléctrico local*. Ambos, el campo eléctrico local y su factor de corrección, son fundamentales al describir las respuestas ópticas lineales y no lineales de un medio homogéneo denso.

Se considera un medio denso a la mezcla de materiales de dimensiones tan pequeñas como una fracción de onda de la luz. Esta combinación de materiales es a lo que se le otorga el nombre de *materiales ópticos nano-compuestos* y pueden tener respuestas distintas a sus materiales componentes. Como consecuencia del tamaño de sus constituyentes, las ondas de luz lo perciben como un medio homogéneo caracterizado por una permitividad eléctrica efectiva [16].

El primero en interesarse en las propiedades ópticas de los nano-

compuestos fue Maxwell Garnett [18, 19], su interés surgió en los vidrios coloreados. Los resultados de su estudio y del modelo propuesto para explicar el comportamiento de dichos vidrios en presencia de luz fueron publicados en 1904 y 1906.

Posteriormente surgieron otros modelos para entender la respuesta óptica de materiales nano-compuestos. Cuando la estructura es estratificada está el *modelo de capas*, para componentes esparcidos aleatoriamente y sin restringir la fracción de llenado, el *modelo de Bruggeman* o también conocido como *teoría de medio efectivo* (EMA) [17].

Para un medio denso es importante considerar el factor de corrección del campo eléctrico local al estudiar sus propiedades ópticas. Han surgido una gran cantidad de trabajos en donde calculan y usan el factor de corrección del campo eléctrico local de los diferentes modelos para determinar y caracterizar la respuesta óptica lineal y no lineal de distintos nanocompuestos [20–28].

Debido al control y manipulación de las propiedades de los nanocompuestos mediante la selección de los constituyentes, sus concentraciones, forma, tamaños, etc, han sido usados en múltiples disciplinas como la medicina [29–33], biología [34–37], química [38–41], etc, lo que ha permitido un gran impacto en la tecnología y se prevee que aumente en un futuro inmediato [42–45].

Uno de los constituyentes de los nano-compuestos suelen ser los metales en forma de nanopartículas, la forma de las partículas metálicas en los nano-compuestos son diversas [46]. Fue la conversión de la energía electromagnética en calor la causa por la que no se empleaban los metales en dispositivos ópticos hasta que observaron que la luz podía manipularse en estructuras metálicas nanométricas [13, 47].

Aunque el estudio de los metales interactuando con un campo eléctrico fue realizado por G. Mie, P. Drude, Maxwell, entre otros; la plasmónica surge en la segunda mitad de la década de los $90's$ cuando R. Ritchie [48], encuentra que al iluminarse un metal se generan on-

das como resultado de la respuesta colectiva de los electrones libres del metal a la perturbación electromagnética del campo óptico incidente, fenómeno conocido posteriormente como *plasmones superficiales* [49]. Los plasmones superficiales se producen en interfases metal-dieléctrico, son ondas de campo eléctrico que se atenúan durante su propagación como consecuencia de la absorción del metal [50, 51]. Dividiendo al metal en pequeñas secciones, el movimiento de los electrones queda restringido a la extensión de esos fragmentos, generando los *plasmones superficiales localizados* (LSP). Los LSP dependen del medio dieléctrico y de la forma y el tamaño de las nanoparticulas metálicas, lo que determina la frecuencia de luz adecuada para excitarlos.

En los nanocompuestos, debido a las nanopartículas de metal, los LSP amplifican el campo eléctrico local cerca de la superficie de la estructura metálica logrando que el medio presente una respuesta óptica no lineal [52, 53]; permitiendo el desarrollo de la nanotecnología, las ventajas y las aplicaciones que ésta conlleva [54–58]. Por tanto conocer, estudiar y caracterizar la respuesta óptica lineal y no lineal de las nanopartículas metálicas en distintos medios dieléctricos es de gran relevancia.

En este trabajo de tesis se estudia el concepto de campo eléctrico local mediante la relación entre los parámetros microscópicos con los macroscópicos (medibles) y su importancia en la determinación de la respuesta óptica de un medio. Se analiza la generación de plasmones de superficie en una interface metal-dieléctrico y sus efectos en la respuesta no lineal del material a través de la amplificación del campo local al confinar el movimiento de los electrones en una nanopartícula conductora. Se aplica el modelo de lente térmica para hallar la respuesta óptica no lineal de origen térmico, de una solución de nanopartículas de oro del orden de $25nm$ de diámetro y se comparan los resultados analíticos con los resultados experimentales obtenidos con la técnica de barrido en z. Se aplican también los modelos de Maxwell Garnett y de Bruggeman para determinar la respuesta óptica no lineal de origen electrónico en el mismo nanocompuesto.

Este trabajo de tesis contiene 4 capítulos. En el capítulo 1 se hace una breve reseña del surgimiento de los fenómenos ópticos no lineales, del concepto de campo eléctrico local y su influencia en la respuesta óptica lineal y no lineal de medios densos como los nanocompuestos, su aplicación e importancia en la actualidad. El capítulo 2 aborda los conceptos teóricos referentes a la respuesta óptica lineal y no lineal de un material. En el capítulo 3 se habla sobre los nanocompuestos y tres de los modelos de la teoría de medio efectivo y la determinación del índice de refracción no lineal de origen térmico y electrónico del nanocompuesto formado por nanopartículas de oro en solución. En el capítulo 4 se presentan las conclusiones del trabajo.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

En este capítulo se hará una revisión de los temas fundamentales del trabajo de tesis: el campo eléctrico local en un medio dieléctrico debido a la presencia de un campo eléctrico externo y como se encuentran relacionadas sus propiedades microscópicas con las macroscópicas, materiales nanocompuestos y los modelos teóricos para hallar su permitivad eléctrica efectiva, los plasmones superficiales y la respuesta óptica no lineal de tercer orden de un material. El sistema que se utiliza es el sistema Gaussiano.

2.1. Campo eléctrico local y la relación de Clausius-Mossotti.

Para encontrar la relación que existe entre las propiedades microscópicas (polarizabilidad molecular $\alpha_{\mathbf{mol}}$) con las macroscópicas (susceptibilidad eléctrica $\chi_{\mathbf{e}}$) de un material no se requiere un tratamiento cuántico, es adecuado y suficiente hacer un análisis clásico.

Considere un campo eléctrico $\vec{E}_{ext}$ aplicado a un medio dieléctrico homogéneo con un a función dieléctrica ϵ. Cuando se tiene un medio denso, es decir que su densidad tómica supera los 10^{15} átomos/cm^3 [17], la polarización de las moléculas debido al campo eléctrico aplicado

produce un campo eléctrico interno $\vec{E}_{int}$. Siendo el campo eléctrico total:

$$\vec{E} = \vec{E}_{ext} + \vec{E}_{int}. \tag{2.1}$$

Han sido reportadas dos maneras de calcular el campo eléctrico interno [13, 14], suponen una red cúbica simple de puntos de polarizabilidad $\alpha_{\mathbf{mol}}$ homogéneamente espaciados, a la que se le aplica un campo eléctrico externo $\vec{E}_{ext}$, dando origen a una polarización por unidad de volumen $\vec{P}$ (figura 2.1):

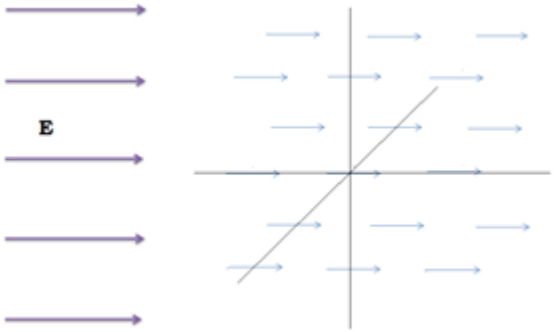


Figura 2.1: Campo eléctrico aplicado a una red cúbica simple de puntos de polarizabilidad α_{mol}

- **Punto de vista macroscópico**. Lorentz toma una esfera de radio r microscópicamente grande y macroscópicamente pequeña centrada en un dipolo (fig 2.2). Extrae esa porción esférica del material, calcula el campo eléctrico en el dipolo central debido a todos los dipolos dentro de la esfera y a una carga superficial debida al corte del material, lo que es similar a calcular el campo eléctrico en el centro de la cavidad, el campo eléctrico interno $\vec{E}_{int}$.

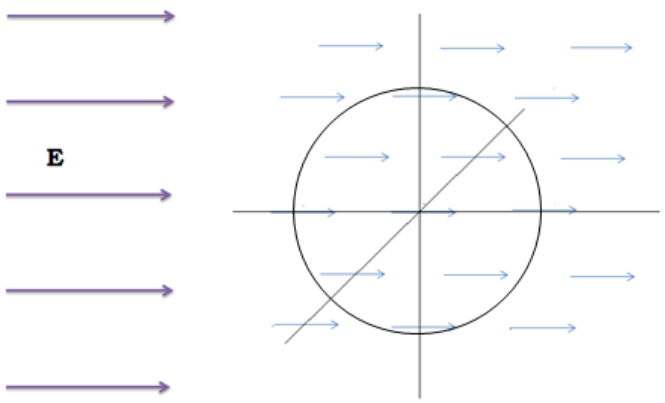


Figura 2.2: Esfera macroscopicamente pequeña pero microscópicamente grande centrada en un dipolo.

El campo eléctrico $\vec{E}_{int}$ lo considera como la suma de dos contribuciones:

$$\vec{E}_{int} = \vec{E}_{cercano} + \vec{E}_P, \tag{2.2}$$

donde $\vec{E}_P$ es el campo eléctrico debido a la polarización del material en la frontera de la cavidad y el campo eléctrico cercano $\vec{E}_{cercano}$ es debido a los dipolos cercanos al dipolo central dentro de la esfera separados por la constante de red $a < r$:

$$\vec{E}_{cercano} = \sum_{i,j,k} \frac{3(\vec{p}\cdot\hat{r})\hat{r} - \vec{p}}{r^3}. \tag{2.3}$$

Tomando la componente 1 del campo eléctrico cercano $\vec{E}_{cercano}$:

$$E_{1cercano} = \sum \frac{3(i^2p_1 + ijp_2 + ikp_3) - (i^2+j^2+k^2)p_1}{a^3(i^2+j^2+k^2)^{\frac{5}{2}}}, \tag{2.4}$$

considerando la simetría de la estructura del material (red cúbica simple) la contribución de la componente 1 del campo eléctrico cercano es cero, similarmente para sus otras componentes 2 y 3, por tanto:

$$\vec{E}_{cercano} = 0. \tag{2.5}$$

Para hallar como contribuye el campo eléctrico producido por la polarización promedio fuera de la cavidad esférica $\vec{E}_P$, Lorentz toma la porción que fue extraída del medio material y calcula el campo eléctrico en el centro de la esfera (figura 2.3):

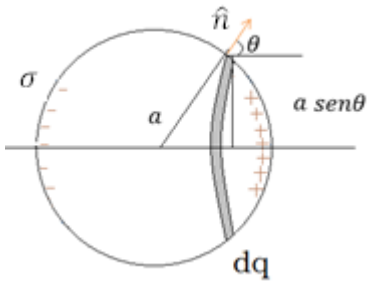


Figura 2.3: Diagrama para calcular el campo eléctrico en el centro de una esfera debido a un diferencial de carga dq.

en donde se tiene una densidad de carga superficial σ debido a la polarización:

$$\sigma = -P\cos\theta, \tag{2.6}$$

y el elemento diferencial de carga $dq = \sigma dA = -P\cos\theta 2\pi a \sin\theta a d\theta$, por tanto el campo eléctrico en el centro de la esfera será:

$$E_{esfera} = \int_0^{\pi} \frac{-P\cos\theta 2\pi a \sin\theta a d\theta}{a^2}\cos\theta, \tag{2.7}$$

$$\vec{E}_{esfera} = -\frac{4\pi}{3}\vec{P}. \tag{2.8}$$

Considerando el hecho de que la densidad de carga superficial en la cavidad es opuesta a la de la esfera, el campo eléctrico para el dipolo central debido a la contribución de la polarización fuera de la cavidad es:

$$\vec{E}_P = \frac{4\pi}{3}\vec{P}, \tag{2.9}$$

por consiguiente de la ecuación 2.2, el campo eléctrico interno es:

$$\vec{E}_{int} = \frac{4\pi}{3}\vec{P}, \tag{2.10}$$

y el campo eléctrico total según la ecuación 2.1 es denominado **campo eléctrico local**:

$$\vec{E}_{local} = \vec{E}_{ext} + \frac{4\pi}{3}\vec{P}, \tag{2.11}$$

el cual difiere del campo eléctrico externo aplicado [13, 14, 17].

- **Punto de vista microscópico**.

  D. E. Aspnes [13], considera la misma red cúbica que Lorentz (figura 2.1) y a partir de un punto de vista microscópico, supone un momento dipolar $\vec{p}$ como respuesta al campo eléctrico uniforme aplicado, busca entonces una ecuación válida en todo el espacio tanto para $\vec{E}$ como para $\vec{p}$. Establece que el campo eléctrico es:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_{int} + \sum \vec{E}(\vec{p}, \vec{r} - \vec{R}_i), \tag{2.12}$$

  donde $\vec{R}_i$ es la posición de los dipolos en la red cúbica y el segundo sumando es la contribución de los campos dipolares. Para la posición $r = 0$ de un dipolo, el campo eléctrico es:

$$\vec{E}(0) = \vec{E}_{int} + \sum \vec{E}(\vec{p}, -\vec{R}_i) = \vec{E}_{local}, \tag{2.13}$$

debido a la simetría del problema la sumatoria de los campos dipolares es cero y por tanto:

$$\vec{E}_{int} = \vec{E}_{local}, \tag{2.14}$$

y el momento dipolar tiene la forma:

$$\vec{p} = \sum \alpha \vec{E}_{local} \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) = \vec{E}_{local}, \tag{2.15}$$

donde α es la polarizabilidad molecular y para obtener la polarización macroscópica integra sobre un diferencial de volumen esta última ecuación, dando como resultado:

$$\vec{P} = n\alpha \vec{E}_{local}, \tag{2.16}$$

donde n es el número de dipolos por unidad de volumen, calculando el campo eléctrico debido a esta polarización de manera similar al caso anterior se encuentra que:

$$\vec{E}(\vec{p}, \vec{r}) = -\frac{4\pi}{3}\vec{P}, \tag{2.17}$$

para finalmente conocer el campo eléctrico total:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_{local} - \frac{4\pi}{3}\vec{P}, \tag{2.18}$$

donde Aspnes recalca el hecho de que en esta ecuación se observa que el campo eléctrico local es mayor al campo eléctrico macroscópico y que es la misma expresión que dedujo Lorentz [13].

Este campo eléctrico local tiene un papel importante en los efectos ópticos no lineales de medios ópticos nanocompuestos, ya que las susceptibilidades no lineales dependen del factor de corrección del campo eléctrico local [16].

Para hallar la relación entre la polarizabilidad molecular α y susceptibilidad eléctrica χ_e, cantidad tensorial que para un medio isotrópico y homogéneo se reduce a un escalar, se toman en cuenta las siguientes ecuaciones:

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}, \tag{2.19}$$

$$\vec{P} = N\langle\vec{p}_{mol}\rangle, \tag{2.20}$$

$$\vec{P} = \chi_e\vec{E}_{total}, \tag{2.21}$$

con N el número de dipolos por unidad de volumen y $\langle\vec{p}_{mol}\rangle = \alpha\vec{E}$ el momento dipolar promedio. Igualando las ecs. (2.20) y (2.21) y despejando la susceptibilidad eléctrica χ_e se llega a:

$$\chi_e = \frac{N\alpha}{1 + \frac{4\pi}{3}N\alpha}, \tag{2.22}$$

y además sabiendo que la permitividad eléctrica ϵ está definida como:

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi_e, \tag{2.23}$$

se obtiene:

$$\alpha = \frac{3}{4N\pi}\left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}\right), \tag{2.24}$$

que es conocida como la **ecuación de Clausius-Mossotti**, encargada de relacionar el parámetro microscópico polarizabilidad molecular α con la permitividad eléctrica ϵ cantidad macroscópica de un material.

Si se reacomoda la ec. de Clausius-Mossotti (ec. 2.24) y se sustituye $\chi_e = (\epsilon - 1)/4\pi$, se tiene:

$$\chi_e = \frac{(\epsilon + 2)N\alpha}{3}, \tag{2.25}$$

sustituyendo ésta última ecuación en (2.21) y luego (2.21) en $\vec{P} = N\langle\vec{p}_{mol}\rangle$ y usando la ec. $\langle\vec{p}_{mol}\rangle = \alpha\vec{E}_{local}$ se llega a la siguiente relación:

$$\vec{E}_{local} = \frac{\epsilon + 2}{3}\vec{E}, \tag{2.26}$$

donde el factor $\frac{\epsilon+2}{3} = L_{LOR}$ es el **factor de corrección del campo eléctrico local de Lorentz**, válido para medios homogéneos, es decir para materiales cuyas moléculas son de la misma especie.

2.2. Los metales y su interacción con la luz.

Por su comportamiento eléctrico los materiales se clasifican en conductores o dieléctricos. Los materiales conductores tienen un número mayor de electrones libres que se mueven con facilidad por todo el material en presencia de un campo eléctrico externo. El movimiento de estos electrones convierte la energía del campo en calor.

Las propiedades ópticas de los metales están relacionadas con dos constantes ópticas dependientes de la longitud de onda y de la temperatura: el índice de refracción n y el coeficiente de extinción κ, este último ligado al decaimiento exponencial de la onda de campo eléctrico cuando atraviesa un medio [27].

2.2.1. Propagación de la luz en un medio conductor.

Para entender la respuesta de los metales, se parte de las ecuaciones de Maxwell, considerando la densidad de carga eléctrica $\rho = 0$:

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \tag{2.27}$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0, \tag{2.28}$$

$$\nabla \times \vec{E} + \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0, \tag{2.29}$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c}\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J}, \tag{2.30}$$

donde $\vec{J} = \sigma\vec{E}$ y σ es la conductividad del medio, para obtener la ecuación de onda en un medio conductor se calcula $\nabla \times (\nabla \times \vec{E})$ y combinando con la ec. (2.30) se llega a:

$$\nabla^2\vec{E} - \mu\sigma\frac{\partial\vec{E}}{\partial t} + \mu\epsilon\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2} = 0. \tag{2.31}$$

Para el caso de ondas planas, la ec. (2.31), se puede reescribir de la siguiente forma:

$$\nabla^2\vec{E} + \omega^2\mu\left(\epsilon - i\frac{\sigma}{\omega}\right)\vec{E} = 0, \tag{2.32}$$

con ω la frecuencia a la que oscila el campo eléctrico $\vec{E}$; μ la permeabilidad magnética, ϵ la permitividad eléctrica y σ la conductividad del medio. Si se compara ésta última ecuación con la ec. de Helmholtz, para este caso se tiene que:

$$k^2 = \omega^2\mu(\epsilon - i\frac{\sigma}{\omega}), \tag{2.33}$$

donde k es el número de onda; igualando la ec. (2.33) con la ec. de dispersión $k = \omega\sqrt{\mu\epsilon}$, se encuentra que para medios conductores se tiene una constante dieléctrica $\tilde{\epsilon}$ y un índice de refracción $\tilde{n}$ complejos:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2, \tag{2.34}$$

$$\tilde{n} = n - in\kappa, \tag{2.35}$$

ambos parámetros dependientes de la frecuencia ω. Igualando las partes reales e imaginarias de las ecs. (2.34) y (2.35), y considerando que el índice de refracción $\tilde{n}^2 = \tilde{\epsilon}$ se conoce ϵ_1 y ϵ_2

$$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2, \tag{2.36}$$
$$\epsilon_2 = 2n(n\kappa), \tag{2.37}$$

funciones del índice de refracción n y el coeficiente de extinción κ del material [50].

2.2.2. Modelo de Drude.

Para el caso de los metales la constante dieléctrica ϵ resulta ser una función compleja (ec. 2.34) [50].

P. K. L. Drude considera que los electrones de los metales tienen un movimiento libre, y agrega un término de amortiguamiento en la ecuación de movimiento de los electrones [27]. Iguala la fuerza eléctrica con la fuerza mecánica de los electrones $\vec{F}_e = \vec{F}_m$:

$$m\left(\frac{d^2\vec{x}}{d^2t} + \gamma\frac{d\vec{x}}{dt}\right) = -e\vec{E}. \tag{2.38}$$

donde m es la masa de los electrones, $\gamma = 1/\tau$ y $\tau \sim 10^{-14}s$ el tiempo de relajación de los electrones [50]. Para un campo eléctrico externo $\vec{E}$ y un desplazamiento $\vec{x}$ con una dependencia temporal de la forma:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}, \tag{2.39}$$
$$\vec{x} = \vec{x}_0 e^{-i\omega t}, \tag{2.40}$$

obtiene que la solución a la ecuación 2.38 es:

$$\vec{x} = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)}\vec{E}. \tag{2.41}$$

Sustituyendo este desplazamiento de los electrones en la polarización macroscópica: $\vec{P} = -Ne\vec{x}$ con N la el número de electrones libres por unidad de volumen y tomando en cuenta el vector despalzamiento eléctrico $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$, se llega a:

$$\vec{D} = \left(1 + \frac{{\omega_p}^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}\right)\vec{E}, \tag{2.42}$$

donde ω_p es la *frecuencia de plasma* dada por:

$${\omega_p}^2 = \frac{4\pi N e^2}{m}. \tag{2.43}$$

y la función dieléctrica en términos de la frecuencia de plasma ω_p y la frecuencia a la que oscila el campo eléctrico ω como:

$$\epsilon = 1 - \frac{{\omega_p}^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \tag{2.44}$$

Si se multiplica por su complejo conjugado esta última expresión y se igualan partes reales e imaginarias con la ec. (2.34) se encuentra:

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{{\omega_p}^2}{\omega^2 + \tau^2}, \tag{2.45}$$

$$\epsilon_2 = \frac{{\omega_p}^2 \tau}{\omega({\omega_p}^2 + \tau^2)}, \tag{2.46}$$

Para frecuencia ω:

- $\omega < \omega_{\mathbf{p}}$. La parte real de la permitividad eléctrica ϵ_1 es negativa, indicando que la vibración de los electrones está en antifase con la vibración del campo eléctrico; y la reflectividad es grande.

- $\omega > \omega_{\mathbf{p}}$. La permitividad eléctrica ϵ es positiva, la reflectividad es pequeña y el metal es transparente como un dieléctrico.

- $\omega \approx \omega_{\mathbf{p}}$. Se excitan ondas longitudinales en la superficie del metal llamadas plasmones superficiales [15].

2.2.3. Plasmones superficiales.

Un plasmón superficial es una onda que se propaga a lo largo de una interfase plana entre un metal y un medio dieléctrico. Si la excitación colectiva de los electrones sobre la superficie del metal es provocada por una onda electromagnética de luz cuya frecuencia ω es cercana a la frecuencia de plasma ω_p existe un acoplamiento entre el campo electomagnético y los electrones y se le conoce como *plasmón superficial polaritón o SPP*. La naturaleza de los plasmones superficiales radica en la oscilación colectiva de los electrones, caracterizada por la frecuencia de plasma, descrita por el Modelo de Drude. [50, 51].

Para determinar las propiedades de los SPP se aplican las ecs de Maxwell a una interfase plana metal-dieléctrico (fig. 2.4).

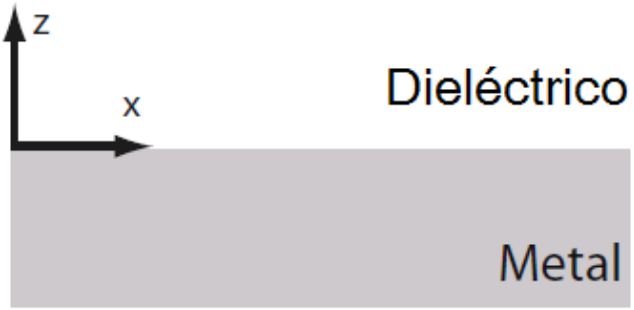


Figura 2.4: Interfase plana metal-dieléctrico.

Suponiendo que no hay densidad de carga externa ni densidad de corriente, la ecuación (2.31) se reduce a:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0. \tag{2.47}$$

con c la velocidad de la luz. Si se considera al campo eléctrico de la forma $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r})exp(-i\omega t)$ en la ecuación (2.47) se llega la ecuación de Helmholtz:

$$\nabla^2 \vec{E} + {k_0}^2 \epsilon \vec{E} = 0 \tag{2.48}$$

donde $k_0 = \omega/c$ es el vector de onda en el vacío.

Para analizar la propagación del campo en una dimensión suponga que ϵ depende solo de una coordenada espacial, que la onda viaja en la dirección x sin variación perpendicular en el plano y tal que para el plano $z = 0$ el campo eléctrico es de la forma $\vec{E} = \vec{E}(z)exp(i\beta x)$ definiendo a $\beta = k_x$ la constante de propagación de la onda viajera, que corresponde a la componente del vector de onda en la dirección de propagación.

Tomando las 2 ecuaciones de Maxwell $\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c}\partial\vec{B}/\partial t$ y $\nabla \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c}\vec{J} + \frac{1}{c}\partial\vec{D}/\partial t$ y que para ondas planas se cumple $\partial/\partial t = -i\omega$ y además por la propagación solo en x $\partial/\partial x = i\beta$ y $\partial/\partial y = 0$, se puede llegar a las siguientes ecs:

$$\frac{\partial E_y}{\partial z} = -i\frac{\omega}{c}H_x, \tag{2.49}$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} - i\beta E_z = i\frac{\omega}{c}H_y, \tag{2.50}$$

$$i\beta E_y = i\frac{\omega}{c}H_z, \tag{2.51}$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial z} = i\frac{\omega}{c}\epsilon E_x, \tag{2.52}$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} - i\beta H_z = -i\frac{\omega}{c}\epsilon E_y, \tag{2.53}$$

$$i\beta H_y = i\frac{\omega}{c}\epsilon E_z. \tag{2.54}$$

Este sistema de ecuaciones para componentes E_x, E_z y H_y diferentes de cero, es decir para modos transversales magnéticos (TM) se reduce a:

$$E_x = -i\frac{c}{\omega\epsilon}\frac{\partial H_y}{\partial z}, E_z = -\frac{c\beta}{\omega\epsilon}H_y, \tag{2.55}$$

y para modos transversales eléctricos (TE), es decir con H_x, H_z y E_y distintos de cero:

$$H_x = i\frac{c\epsilon}{\omega}\frac{\partial E_y}{\partial z}, \tag{2.56}$$

$$H_z = \frac{c\beta\epsilon}{\omega}E_y. \tag{2.57}$$

Suponiendo que para la interfase plana metal-dieléctrico en $z > 0$ esta presente el dieléctrico de permitividad eléctrica real ϵ_2 y para $z < 0$ el metal con permitividad eléctrica ϵ_1 (fig. 2.4), y definiendo a $H_y(z) = A_2 exp(i\beta x) exp(-k_2 z)$ para $z > 0$ las ecuaciones (2.55) se reescriben como sigue:

$$E_x = -iA_2 \frac{c}{\omega \epsilon_2} k_2 exp(i\beta x) exp(-k_2 z), \tag{2.58}$$

$$E_z = -A_2 \frac{c\beta}{\omega \epsilon_2} exp(i\beta x) exp(-k_2 z), \tag{2.59}$$

y para $z < 0$, $H_y(z) = A_1 exp(i\beta x) exp(k_1 z)$:

$$E_x = iA_1 \frac{c}{\omega \epsilon_1} k_1 exp(i\beta x) exp(k_1 z), \tag{2.60}$$

$$E_z = -A_1 \frac{c\beta}{\omega \epsilon_1} exp(i\beta x) exp(k_1 z), \tag{2.61}$$

donde $k_1 = k_{z1}$ y $k_2 = k_{z2}$ son las componentes del vector de onda perpendicular a la interfase.

Para que se cumpla la condición de continuidad de H_y y $\epsilon_i E_z$ $(i = 1, 2)$ en la interfase debe suceder que $A_1 = A_2$. Además de la ec. de Maxwell $\nabla \times \vec{H} = \frac{1}{c} \partial \vec{D} / \partial t$ se llega a las siguientes expresiones:

$$k_1 H_{y1} = \epsilon_1 E_{x1}, \tag{2.62}$$

$$k_2 H_{y2} = -\epsilon_2 E_{x2}, \tag{2.63}$$

despejando E_{xi} $(i = 1, 2)$ y por las condiciones de continuidad: $E_{x1} = E_{x2}$ y $H_{y1} = H_{y2}$ se obtiene la relación:

$$\frac{k_{z1}}{\epsilon_1} + \frac{k_{z2}}{\epsilon_2} = 0, \tag{2.64}$$

que junto con ${k_0}^2\epsilon_i = \beta^2 + k_{zi}$ (i=1,2) se llega a la *relación de dispersión de los SPP que se propagan en una interfase*:

$$\beta = k_0 \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^{1/2}. \tag{2.65}$$

De hacer un análisis similar para modos TE se llega a que $A_1 = A_2 = 0$, por tanto solo pueden existr los SPP para modos TM (E_x, E_z y $H_y \neq 0$ figura 2.5) .

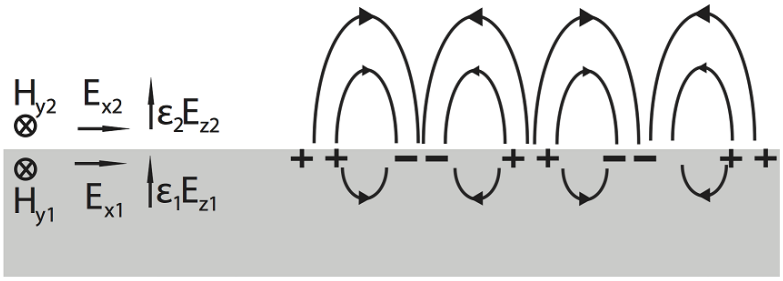


Figura 2.5: Plasmón superficial formado en una interfase metal-dieléctrico.

Por lo tanto se puede decir que los SPP en una interfase plana son ondas electromagnéticas bidimensionales acopladas a los electrones de un metal en una interfase metal-dieléctrico.

2.2.3.1. Plasmones de superficie localizados.

Al dividir el metal en "bulto" en pequeñas partes, el movimiento de los electrones está limitado. Los plasmones superficiales en estas entidades diminutas son llamados ***plasmones de superficie localiza-***

dos (LSP), en otras palabras un LSP es el acoplamiento entre los electrones de una nanoestructura metálica con el campo electromagnético, pueden ser excitados por iluminación directa y su excitación depende de la forma de la nanoestructura de metal.

Para entender este fenómeno hay que considerar una esfera de metal mucho menor que la longitud de onda de luz con la que interactúa (fig. 2.6). La fase de la onda del campo electromagnético puede considerarse constante debido al tamaño de la esfera, reduciéndose el problema a calcular el campo eléctrico de una partícula en un campo electrostático.

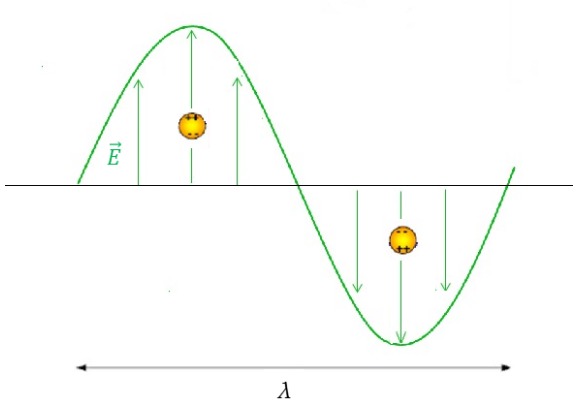


Figura 2.6: Esfera de metal de tamaño menor a la longitud de onda de la luz.

Suponga una esfera isotrópica y homogénea de radio a y de constante dieléctrica $\epsilon(\omega) = \epsilon$ en un campo eléctrico estático $\vec{E} = E_0\hat{z}$, rodeada de un medio isotrópico de permitividad eléctrica ϵ_m (fig. 2.7).

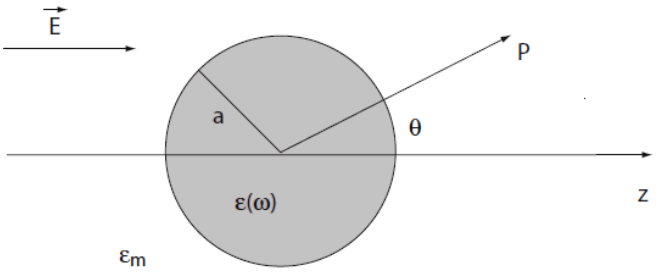


Figura 2.7: Esfera de metal de radio a rodeada de un medio isotrópico y homogéneo en un campo eléctrico estático.

Por la simetría del problema, la solución general a la ecuación de Laplace $\nabla^2\varphi = 0$, donde φ es el potencial eléctrico, en coordenadas esféricas es:

$$\varphi(r,\theta) = \sum_{l=0}^{l=\infty}(A_l r^l + B_l r^{-(l+1)})P_l(cos\theta), \tag{2.66}$$

con $P_l(cos\theta)$ los polinomios de Legendre de orden l y θ el ángulo entre el vector $\vec{r}$ en un punto P y el eje z.

Para esta situación las condiciones en la frontera son:

$$\varphi_{dentro}(r = a, \theta) = \varphi_{fuera}(r = a, \theta), \tag{2.67}$$

$$-\epsilon\frac{\partial\varphi_{dentro}}{\partial r}\Big|_{r=a} = -\epsilon_m\frac{\partial\varphi_{fuera}}{\partial r}\Big|_{r=a}, \tag{2.68}$$

$$\varphi(r \to \infty) = -E_0 r\cos\theta. \tag{2.69}$$

Tomando en cuenta que las contribuciones a los multipolos no existen debido a la ausencia de carga libre se concluye que la forma general para potencial eléctrico dentro de la esfera φ_{dentro} es:

$$\varphi(r,\theta) = \sum_{l=0}^{l=\infty} A_l r^l P_l\cos\theta, \tag{2.70}$$

y con la condición 2.69, el potencial eléctrico fuera de la esfera φ_{fuera} en general es:

$$\varphi_{fuera}(r,\theta) = \sum_{l=0}^{l=\infty}(B_l r^l + C_l r^{-(l+1)})P_l(\cos\theta). \tag{2.71}$$

Aplicando las condiciones de frontera se halla que los potenciales eléctricos son:

$$\varphi_{dentro} = -\frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}E_0 r\cos\theta, \tag{2.72}$$

$$\tag{2.73}$$

$$\varphi_{fuera} = -E_0 r\cos\theta + \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon_m + \epsilon}E_0 a^3\frac{\cos\theta}{r^3}, \tag{2.74}$$

y sabiendo que $\vec{E} = -\nabla\varphi$, se determina que el campo eléctrico dentro y fuera de la esfera de metal es:

$$\vec{E}_{dentro} = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}\vec{E}, \tag{2.75}$$

$$\vec{E}_{fuera} = \vec{E} + \frac{3\hat{n}(\hat{n}\cdot\vec{p}) - \vec{p}}{r^3}. \tag{2.76}$$

donde $\vec{p} = \epsilon a^3\frac{\epsilon-\epsilon_m}{\epsilon+2\epsilon_m}\vec{E}$ es el momento dipolar y $\hat{n}$ el vector unitario normal a la superficie de la esfera y en la dirección de $\vec{P}$ (fig. 2.7). La última ecuación describe la superposición del campo eléctrico aplicado y el campo dipolar de una partícula en el centro de la esfera (fig. 2.8).

Estas últimas expresiones del campo eléctrico cambiarán cuando la geometría del nanoobjeto metálico se modifique.

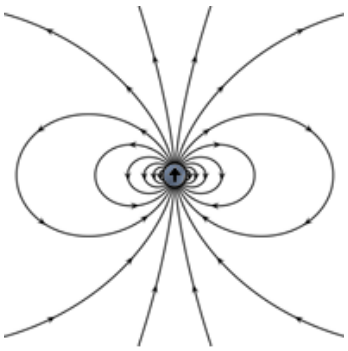


Figura 2.8: Campo eléctrico dipolar.

Si se desea conocer la polarizabilidad α, se igualan las dos expresiones del momento dipolar: $\vec{p} = a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \vec{E}$ y $\vec{p} = \alpha \epsilon_m \vec{E}$ para obtener:

$$\alpha = \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} 4\pi a^3, \tag{2.77}$$

la ec. de Clausius-Mossotti, lo que implica que cuando $\epsilon + 2\epsilon_m \to 0$ se tiene la mayor respuesta en la polarizabilidad y por consiguiente una amplificación en el campo eléctrico dentro y fuera (ecuaciones 2.75 y 2.76) de la esfera de metal.

Considerando el caso de una esfera de tamaño mucho menor a la longitud de onda de la luz, los efectos de retardo pueden ser despreciados y el efecto del campo electrostático $\vec{E} = 4\pi\vec{P}/3$ (ecuación 2.9) es considerado en la ec. (2.38) para determinar que la frecuencia de plasma en una nanoesfera es $\omega = \omega_p/\sqrt{3}$, donde ω_p está dada por la ec. (2.43) [50].

2.3. Óptica no lineal.

La luz de un láser que interactúa con la materia induce cambios en las propiedades ópticas del medio. La alta intensidad de luz en un material provoca un comportamiento no lineal del medio y la *óptica no lineal* se encarga de estudiarlo. Los procesos no lineales consisten en dos etapas: La intensa luz genera una respuesta no lineal en el material y como reacción del medio se modifica el campo óptico de manera no lineal [5].

Cuando el campo eléctrico de un haz láser interactúa con las moléculas de un medio, éstas sufren una distorsión en su distribución espacial, ocasionando dipolos eléctricos y por consiguiente una polarización. Para un material lineal que interacciona con el campo eléctrico de la luz $\vec{E}$, las moléculas del medio se polarizan debido al campo eléctrico, esa polarización $\vec{P}$ está relacionado linealmente con el campo eléctrico de la siguiente manera:

$$\vec{P} = \chi_e \vec{E}. \tag{2.78}$$

Generalizando la respuesta óptica, la polarización de un medio debido a un campo eléctrico se expresa como:

$$\vec{P} = \chi^{(1)}\vec{E} + \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)} \vdots \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \cdots . \tag{2.79}$$

donde $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ son las susceptibilidades del medio de segundo y tercer orden, tensores de $3er$ y $4to$ rango respectivamente, esta última ecuación puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\vec{P} = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(NL)}, \tag{2.80}$$

con $\vec{P}^{(NL)} = \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \cdots$. Tomando en cuenta el término no lineal de la polarización $\vec{P}^{(NL)}$ se calcula el $\nabla \times (\nabla \times \vec{E})$ usando las ecs. de Maxwell: $\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c}\partial\vec{B}/\partial t$ y $\nabla \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c}\vec{J} + \frac{1}{c}\partial\vec{D}/\partial t$ se obtiene la ecuación de onda de un medio isotrópico y homogéneo:

$$\nabla^2\vec{E} - \frac{n^2}{c^2}\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2}\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2}, \tag{2.81}$$

ecuación es conocida como *ecuación de onda de un medio no lineal*, ecuación que gobierna la teoría de la óptica no lineal [4].

Existen diversos fenómenos ópticos no lineales asociados a las polarizaciones de alto orden, nótese que entre más alto sea el orden de los fenoménos no lineales que se quiere observar, mayor debe ser la intensidad del campo eléctrico. La estructura del medio también es un factor del que depende la observación de los fenómenos no lineales, dependiendo de ésta se pueden presentar fenómenos no lineales de alto orden sin que se perciban los de menor orden. Algunos fenómenos no lineales asociados a las polarizaciones de alto orden son:

- Para polarización de segundo orden $\vec{P}^{(2)}$: Generación de segundo armónico, generación de suma de frecuencias, generación de diferencia de frecuencias, oscilación óptica paramétrica.

- Para polarización de tercer orden $\vec{P}^{(3)}$: Generación de tercer armónico, índice de refracción dependiente de la intensidad, automodulación de fase, mezcla de cuatro ondas. [4, 5].

Todos estos fenómenos no lineales dependen del material (susceptibilidad eléctrica) y del tipo de iluminación.

2.3.1. Índice de refracción dependiente de la intensidad.

Cuando un medio es atravesado por un haz láser el índice de refracción puede ser alterado. Este es un fenómeno óptico no lineal de tercer orden el cual depende de la susceptibilidad eléctrica de 3er. orden ($\chi^{(3)}$).

El índice de refracción se escribe de manera general:

$$n = n_0 + \Delta n(I), \tag{2.82}$$

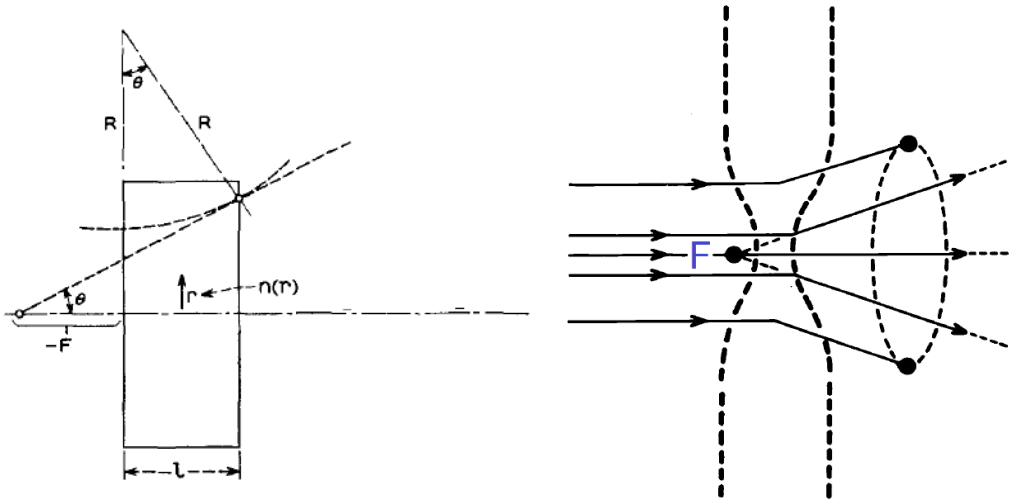
donde n_0 es el índice de refracción lineal, Δn el cambio en el índice de refracción e I la intensidad de la luz.

Debido a la luz de un haz láser, el material puede actuar como una lente positiva provocando un autoenfocamiento, o como una lente negativa ocasionando que el haz se autodesenfoque, en ambos casos el haz de luz fue modificado por una respuesta no lineal del medio.

El cambio en el índice de refracción puede ser positivo o negativo, depende de la respuesta del material a la luz de un haz láser, y por el tipo de iluminación tiene diferentes orígenes físicos: electrónico, térmico, reorientación molecular, entre otros [3, 5].

2.3.1.1. Lente térmica.

Cuando un material es iluminado con un haz láser continuo el origen de Δn es térmico y una teoría que explica este fenómeno fue propuesto por J. P. Gordon y colaboradores [59] en 1965, conocida como *modelo de lente térmica.* El fenómeno de lente térmica ocurre cuando un medio absorbe energía de un haz gaussiano, provocando un calentamiento local alrededor del eje del haz.



(a) (b)

Figura 2.9: (a) Simetría para el modelo de lente térmica considerada por Gordon. (b) Camino óptico alterado por una distribución gaussiana de luz.

J. P. Gordon y colaboradores consideran que la interacción de un haz láser gaussiano como fuente de luz y calor con un material líquido provoca que el índice de refracción se modifique, teniendo una simetría radial (figura 2.9(a)):

$$n = n_0 + \frac{dn}{dT}\Delta T. \tag{2.83}$$

donde dn/dT es el *coeficiente termo-óptico*, propiedad física del material que describe la dependencia del índice de refracción n con la temperatura T, propiedad generalmente negativa para los líquidos; y ΔT el cambio de temperatura en el medio debido a un haz gaussiano dada por:

$$\Delta T = \frac{0.06bP}{\pi\kappa}\left[\ln\left(1+\frac{8Dt}{{\omega_0}^2}\right) - \left(\frac{16Dt}{{\omega_0}^2+8Dt}\right)\frac{r^2}{{\omega_0}^2}\right], \tag{2.84}$$

siendo b, κ y D el coeficiente de absorción, la conductividad térmica y difusividad térmica del material respectivamente; P y ω_0 la potencia y la cintura del haz láser.

El cambio de temperatura por el haz láser modifica la densidad del medio y por tanto el camino óptico simula una lente negativa o divergente (figura 2.9(b)), cuya distancia focal es:

$$F = F_\infty \left(1 + \frac{t_c}{2t}\right), \tag{2.85}$$

donde la longitud focal a un tiempo $t \gg t_c$, $t_c = {\omega_0}^2/4D$ el tiempo característico, es decir el tiempo en que llega a un estado térmico estable, es:

$$F_\infty = \kappa\pi n_0 {\omega_0}^2/0.24bPl(dn/dT), \tag{2.86}$$

con l el grosor de la celda que contiene al líquido.

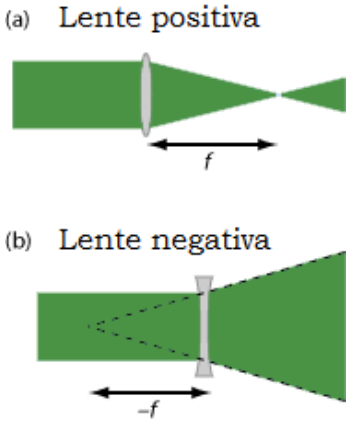


Figura 2.10: (a) Haz de luz enfocado a la distancia focal f de la lente positiva. (b) Haz divergente debido a una lente negativa.

En la mayoría de los líquidos esta distancia focal es negativa, es

decir se forma una lente divergente lo que provoca un ensanchamiento del haz de luz y por tanto la disminución de su intensidad [59, 60] (figura 2.10(b)).

2.3.1.2. Efecto óptico Kerr.

Para el caso de iluminar un medio con haz láser pulsado, el origen del índice no lineal n_2 es electrónico. El campo eléctrico de la luz polariza el material induciendo una birrefringencia, volviéndose anisotrópico temporalmente.

El proceso físico responsable para este fenómeno es atribuido a la distorsión de la nube de electrones, es muy rápido al igual que el proceso de relajación.

La birrefringencia inducida por la luz en el material es corta y dura mientras el sistema regresa a su estado de equilibrio. Para el caso de los líquidos el tiempo de relajación está entre de 10^{-14} y 10^{-16} segundos.

Este efecto se presenta en medios centrosimétricos, y por la geometría de su estructura $\chi^{(2)} = 0$, es decir no hay contribución de la susceptibilidad de segundo orden.

En este caso el cambio en el índice de refracción Δn está dado por:

$$\Delta n = n_2 I, \tag{2.87}$$

al parámetro n_2 se le conoce como *índice de refracción no lineal* que está relacionado con la susceptibilidad eléctrica de 3er. orden $\chi^{(3)}$. Tomando la ecuación de la polarización (ec. 2.80) se encuentra para un medio centrosimétrico la polarización total en el medio es:

$$\vec{P}_{total} = \frac{1}{4\pi}(\chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}|\vec{E}|^2)\vec{E}, \tag{2.88}$$

donde se puede apreciar que el orden no lineal más bajo es el de 3er orden y la susceptibilidad eléctrica total está en función sólo de la susceptibilidad de primer y tercer orden de la siguiente manera:

$$\chi = \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}|E|^2. \tag{2.89}$$

Considerando además la relación entre el indice de refracción y la susceptibilidad eléctrica $n^2 = 1 + \chi$, se encuentra que:

$$n_0 = 1 + \chi^{(1)}, \tag{2.90}$$

$$n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{4n_0}, \tag{2.91}$$

por consiguiente es importante determinar $\chi^{(3)}$.

Capítulo 3

Materiales ópticos nanocompuestos.

Un material óptico nanocompuesto es la mezcla de 2 o más medios homogéneos de tamaño mucho menor a la longitud de onda de la luz, pero lo suficientemente grandes para estar caracterizados por su función dieléctrica. Las propiedades ópticas de estos materiales pueden ser diferentes a la de sus constituyentes por separado. Macroscópicamente, es decir en regiones formadas por una densidad de cargas, presentan inhomogeneidad sin embargo a escala de la longitud de onda óptica λ el material es considerado homogéneo [16, 17, 24].

La suma de las fracciones de llenado f_i, cantidad de material de cada compuesto por unidad del volumen total del nanocompuesto, satisfacen:

$$\sum f_i = 1. \tag{3.1}$$

Los componentes siguen estando caracterizados por sus permitividades dieléctricas, el material nanocompuesto es considerado uniforme para la escala de la longitud de onda de la luz. Dentro de este rango se puede calcular una **constante dieléctrica efectiva** ϵ_{eff} para tratar

al nanocompuesto como un material homogéneo.

Existen diferentes modelos teóricos para calcular la ϵ_{eff} dependiendo de la geometría de los materiales nanocompuestos: modelo de Maxwell-Garnett, modelo de Bruggeman y modelo de capas. En estos modelos se toma en cuenta una longitud de onda infinita, despreciando la variación temporal del campo eléctrico óptico, considerando a las partículas de los constituyentes del material nanocompuesto como objetos localizados en un campo eléctrico estático y además, por la condición del tamaño mucho menor a la longitud de onda de la luz, el esparcimiento debido a la inhomogeneidad de los componentes del nanocompuesto no es considerada [17, 24].

3.1. Modelo de Maxwell Garnett.

Maxwell Garnett en 1904 [18] hace un estudio sobre vidrios dopados con metales como el oro, la plata y el cobre donde encontró que sus propiedades ópticas son debidas a la cantidad de partículas de metal y a su microestructura.

Determina el índice de refracción y el coeficiente de absorción (propiedades ópticas) de un medio compuesto de diminutas partículas de metal embebidas en un medio no absorbente e isotrópico. Su modelo es válido para tres tipos de microestructuras de las partículas metálicas:

- **Amorfa**: Moléculas de metal distribuidas aleatoriamente.
- **Granular**: Arreglos esféricos de moléculas de metal.
- **Elipsoidal**: Elipsoides achatados en los polos.

En este modelo se denominan *inclusiones* a las partículas de metal y al material que las rodeas *medio*.

Para una microestructura granular y amorfa, Maxwell Garnett considera partículas de radio a con una permitividad eléctrica ϵ_i inmersas en un medio de constante dieléctrica ϵ_m separadas una distancia b y distribuidas aleatoriamente (figura 3.1), donde $a < b < \lambda$ [19].

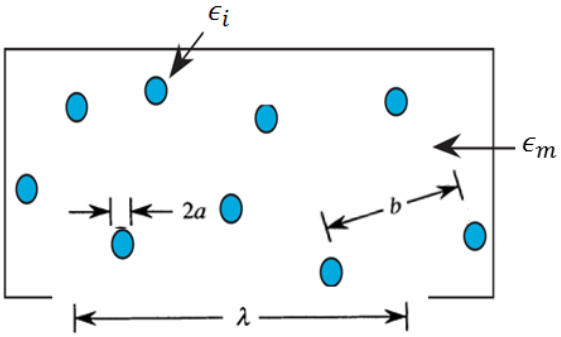


Figura 3.1: Nanocompuesto de Maxwell Garnett. Inclusiones esféricas de constante dieléctrica ϵ_i dentro de un medio dieléctrico de función dieléctrica ϵ_m.

Considera un campo eléctrico oscilante interactuando con las diminutas esferas de metal, provocando un comportamiento dipolar en las inclusiones [18]. Como se dedujo en la sección (2.2.3.1), el momento dipolar de cada inclusión es:

$$\vec{p} = \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m} a^3 \vec{E}_{local}, \tag{3.2}$$

donde el campo eléctrico local $\vec{E}_{local}$ es:

$$\vec{E}_{local} = \vec{E} + \frac{4\pi}{3}\vec{P}, \tag{3.3}$$

ecuación encontrada por Lorentz (sección 2.1). Igualando las definiciones de polarización:

$$\vec{P} = N\langle \vec{p}_{mol} \rangle, \tag{3.4}$$

$$\vec{P} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi}\vec{E}, \tag{3.5}$$

y usando las ecuaciones (3.2), (3.3) se obtiene:

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_m}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_m} = f\frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m}, \tag{3.6}$$

donde se define a $f = N4\pi a^3/3$ la fracción de llenado del metal, ϵ_{eff}, ϵ_m y ϵ_i las permitividades eléctricas: efectiva del nanocompuesto, del medio dieléctrico y de las nanopartículas metálicas. La ecuación (3.6) es válida sólo para $f << 1$ [18, 19].

El modelo de Maxwell Garnett no tiene ningún problema cuando las inclusiones son de un material dieléctrico. Cuando las inclusiones son metálicas es posible predecir la resonancia del plasmón cuando $\epsilon_i + 2\epsilon_m \to 0$, es decir cuando la respuesta del material al campo eléctrico es máxima, lo que permite la amplificación de las propiedades no lineales de los materiales nanocompuestos [16].

3.2. Modelo de Bruggeman.

Un modelo de nanocompuestos que funciona sin restricción para la fracción de llenado de los constituyentes es el modelo de Bruggeman o teoría de medio efectivo (EMT).

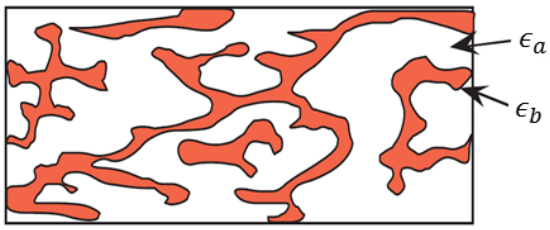


Figura 3.2: Configuración de un nanocompuesto para el modelo de Bruggeman con dos constituyentes de constantes dieléctricas diferentes ϵ_a y ϵ_b.

Para hallar la permitividad efectiva ϵ_{eff} de un nanocompuesto tipo Bruggeman (figura 3.2) se consideran esferas de los materiales constituyentes rodeadas de un medio efectivo. El campo eléctrico debido a la interacción de la esfera de metal con un campo eléctrico externo $\vec{E}$, como se vió en la sección (2.2.3.1) resulta ser:

$$\vec{E}_i = \frac{3\epsilon_{eff}}{\epsilon i + 2\epsilon_{eff}}\vec{E} \tag{3.7}$$

y por consiguiente el vector de desplazamiento eléctrico será:

$$\vec{D}_i = \epsilon_i \frac{3\epsilon_{eff}}{\epsilon i + 2\epsilon_{eff}}\vec{E}. \tag{3.8}$$

Considerando una contribución similar para esferas de todos los materiales componentes y suponiendo únicamente dos materiales distintos a y b, el vector desplazamiento eléctrico total será:

$$\vec{D} = f_a\vec{D}_a + f_b\vec{D}_b, \tag{3.9}$$

Relacionando el campo eléctrico externo $\vec{E}$ con el vector desplazamiento mediante una constante dieléctrica efectiva $\vec{D} = \epsilon_{eff}\vec{E}$ se obtiene:

$$f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_{eff}}{\epsilon_a + 2\epsilon_{eff}} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon_{eff}}{\epsilon_b + 2\epsilon_{eff}} = 0. \tag{3.10}$$

Esta ecuación es denominada *ecuación de medio efectivo* [16], haciendo algebra y despejando ϵ_{eff} se obtiene la solución a la dicha ecuación:

$$\epsilon_{eff} = \frac{1}{4}\{(3f_b - 1)\epsilon_b + (3f_a - 1)\epsilon_a \pm \sqrt{((3f_b - 1)\epsilon_b + (3f_a - 1)\epsilon_a)^2 + 8\epsilon_a\epsilon_b}\}, \tag{3.11}$$

donde el signo se elige de tal manera que la parte imaginaria de la permitividad efectiva sea positiva para que el medio no se comporte como un metamaterial.

Para fracciones de llenado grandes los constituyentes comienzan a formar hilos delgados y continuos en el nanocompuesto, cambiando las propiedades del material. Considerando inclusiones metálicas, al mínimo valor de la fracción de llenado necesario para formar caminos conductores se le llama *umbral de percolación*, y se calcula mediante la ecuación (3.11). Para el caso de tener sólo esferas metálicas y un medio dieléctrico, el umbral de percolación es $f_b = 1/3$ [22].

Para fracciones de llenado de las inclusiones de metal pequeñas el modelo de Maxwell Garnett y el de Bruggeman dan valores iguales para la permitividad eléctrica efectiva ϵ_{eff} [17].

Para este tipo de nanocompuesto X. C. Zeng y colaboradores [20], hallan el campo eléctrico local y su factor de corrección:

$$\vec{E}_{local_b} = \frac{\partial \epsilon_{eff}}{\partial \epsilon_b} \vec{E}, \tag{3.12}$$

donde $\frac{\partial \epsilon_{eff}}{\partial \epsilon_b} = L_{BR}$ es el ***factor de corrección del campo eléctrico local***.

3.3. Modelo de capas.

Un nanocompuesto de geometría de capas es un material formado de capas alternadas de distintos materiales cuyo grosor es nanométrico, menor a la longitud de onda de la luz λ (figura 3.3), caracterizado por una constante dieléctrica efectiva ϵ_{eff} [25]. Un nanocompuesto de capas, de dos constituyentes con permitividades ϵ_a y ϵ_b, tiene la siguiente estructura:

Figura 3.3: Material óptico nanocompuesto formado por capas alternadas de distintos materiales.

Este tipo de material no es isotrópicos, su respuesta depende de la polarización del campo eléctrico de la luz, tiene dos expresiones diferentes para la función dieléctrica efectiva.

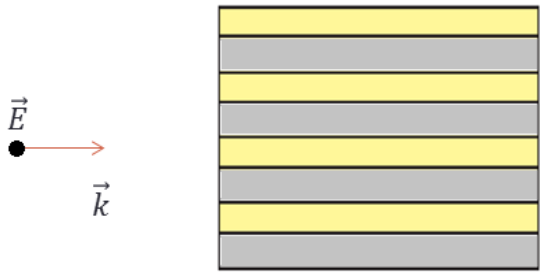


Figura 3.4: Campo eléctrico de la luz paralelo a la distribución de las capas propagándose en dirección $\vec{k}$.

Se va determinar la relación de la permitividad eléctrica efectiva de

este nanocompuesto con la de sus constituyentes debido a un campo eléctrico aplicado paralelo a la distribución de las capas que avanza en dirección $\vec{k}$ (figura 3.4).

Si el campo eléctrico llega paralelo a la distribución de capas, por la continuidad de la componente tangencial del campo eléctrico en la interfase de los dos medios $E_{ta} = E_{tb}$ el campo eléctrico dentro del nanocompuesto es uniforme; considerando que el vector de desplazamiento eléctrico en cada constituyente está dado por:

$$\vec{D}_a = \epsilon_a \vec{E}_a, \tag{3.13}$$

$$\vec{D}_b = \epsilon_b \vec{E}_b, \tag{3.14}$$

y además que el vector de desplazamiento total será la suma de la contribución de cada constituyente:

$$\vec{D} = f_a \vec{D}_a + f_b \vec{D}_b; \tag{3.15}$$

se encuentra que, combinando las ecuaciones anteriores, la permitividad eléctrica efectiva $\epsilon_{eff\|}$ es:

$$\epsilon_{eff\|} = f_a \epsilon_a + f_b \epsilon_b. \tag{3.16}$$

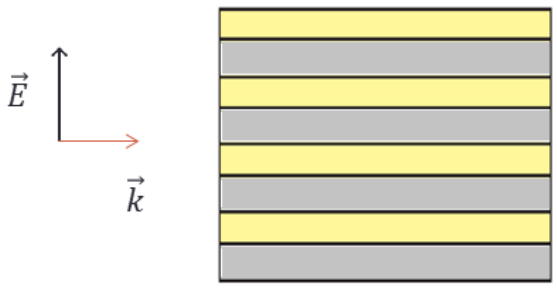


Figura 3.5: Campo eléctrico de la luz perpendicular a la distribución de las capas viajando en dirección $\vec{k}$.

Para un campo eléctrico perpendicular a la distribución de las capas del nanocompuesto, que se propaga en dirección $\vec{k}$ (figura 3.5), el campo eléctrico total $\vec{E}$ en el nanocompuesto será la suma de las contribuciones de cada constituyente:

$$\vec{E} = f_a\vec{E}_a + f_b\vec{E}_b, \tag{3.17}$$

además se cumple la condición de continuidad de la componente normal del vector de desplazamiento eléctrico $D_{na} = D_{nb}$, debido a una ausencia de densidad de carga superfical $\sigma = 0$. Tomando en cuenta estas consideraciones y las ecs. (3.13) y (3.14) se halla que la permitividad eléctrica efectiva es:

$$\frac{1}{\epsilon_{eff\perp}} = \frac{f_a}{\epsilon_a} + \frac{f_b}{\epsilon_b}. \tag{3.18}$$

Si tomamos la respuesta lineal de los cosntituyentes:

$$\vec{P}_a = \chi_a E_a, \tag{3.19}$$

$$\vec{P}_b = \chi_b E_b, \tag{3.20}$$

la respuesta total en el nanocompuesto $\vec{P}$ es:

$$\vec{P} = f_a \vec{P}_a + f_b \vec{P}_b. \tag{3.21}$$

Con estas últimas ecuaciones y con un método similar al de Lorentz (cavidad esférica) R. W. Boyd y J. E. Sipe [25] (fig. 3.6) encuentran en un nanocompuesto de este tipo el campo eléctrico local:

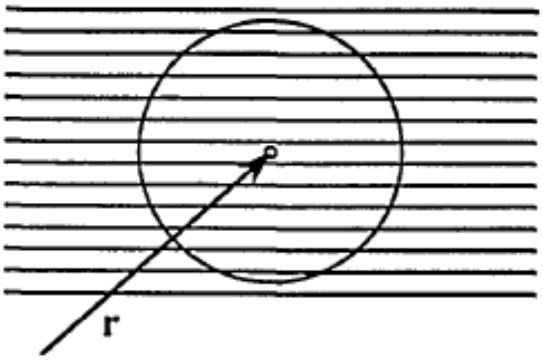


Figura 3.6: Toman la contribución de una capa del material para determinar el campo eléctrico local.

$$\vec{E}_{local_a} = \frac{\epsilon_{eff}}{\epsilon_a} \vec{E}, \tag{3.22}$$

donde $\epsilon_{eff}/\epsilon_a = L_{CAPa}$ es el ***factor de corrección del campo eléctrico local*** es la constante de proporcionalidad, la cantidad que difiere el campo eléctrico externo del local debido a la respuesta del material a; una ecuación similar obtenida para el material b y el factor de corrección del campo eléctrico local para este caso es $\epsilon_{eff}/\epsilon_b = L_{CAPb}$ [13, 17, 22].

3.4. Susceptibilidad no lineal para un nanocompuesto tipo Maxwell Garnett.

En la sección (3.1) se habló del nanocompuesto tipo Maxwell Garnett, formado por esferas diminutas de metal rodeadas por un medio dieléctrico, donde sus propiedades ópticas son distintas a la de sus materiales constituyentes. Este tipo de materiales poseen propiedades óptias no lineales de tercer orden.

El interés de estudiar la respuesta óptica no lineal de nanopartículas de metal inmersas en un medio dieléctrico surge por el aumento de la susceptibilidad de 3er. orden debido al campo eléctrico local.

Para determinar la respuesta óptica no lineal de 3er. orden, R. W. Boyd toma en cuenta los resultados obtenidos por Maxwell Garnett, supone una configuración del nanocompuesto como la de la figura 3.1 y asume que las propiedades ópticas lineales y no lineales del medio y de las inclusiones son distintas, y finalmente considera que tanto el medio como las inclusiones son materiales isotrópicos y a nivel macroscópico el nanocompuesto también lo es.

Encuentra que las propiedades no lineales de este tipo de nanocompuestos son debidas a tres posibilidades:

- Sólo las inclusiones presentan la no linealidad.
- Sólo el medio presenta la no linealidad.
- Inclusiones y medio presentan la no linealidad.

Primer caso. Para la situación en la que solamente las inclusiones tienen una respuesta no lineal ante la presencia de un campo eléctrico.

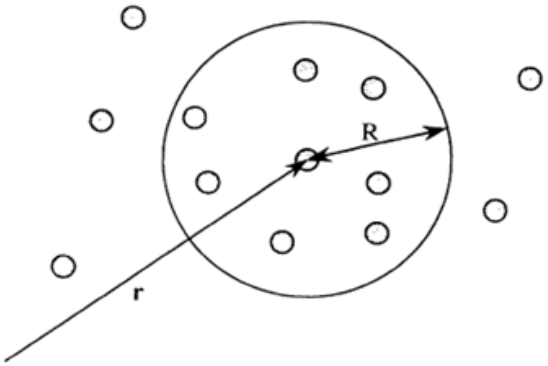


Figura 3.7: Cavidad para calcular el campo eléctrico local en un compuesto tipo Maxwell Garnett.

Haciendo un análisis similar al que realiza Lorentz (fig. 3.7), ahora considerando una de las inclusiones esféricas en una porción esférica del material y tomando los resultados de Maxwell Garnett R. W. Boyd [24] encuentra que el campo eléctrico local $\vec{E}_{local}$ es:

$$\vec{E}_{local} = \frac{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m}\vec{E}, \tag{3.23}$$

donde:

$$L_{MG} = \frac{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m} \tag{3.24}$$

es el ***factor de corrección del campo eléctrico local*** que a una determinada frecuencia óptica se generan los LSP, es decir cuando $\epsilon_i + 2\epsilon_m \to 0$.

Considerando la ecuación (2.80) de la porlarización y la ecuación (2.19) del desplazamiento eléctrico obtiene la susceptibilidad de tercer orden:

$$\chi^{(3)} = fL_{MG}^2|L_{MG}|^2{\chi_i}^{(3)}, \tag{3.25}$$

donde f es la fracción de llenado de las inclusiones, ${\chi_i}^{(3)}$ la susceptibilidad eléctrica no lineal de tercer orden de las inclusiones y L_{MG} el factor de corrección del campo eléctrico local [16, 23, 24].

Segundo caso. Boyd halla que la susceptibilidad eléctrica está dada por:

$$\chi^{(3)} = f\left(\frac{\epsilon_{eff}+2\epsilon_m}{2\epsilon_m}\right)^2\left|\frac{\epsilon_{eff}+2\epsilon_m}{2\epsilon_m}\right|^2[(1-f)+pf]{\chi_m}^{(3)}, \tag{3.26}$$

con $p = \frac{8}{5}\eta^2|\eta|^2 + \frac{6}{5}\eta|\eta|^2 + \frac{2}{5}\eta^2 + \frac{18}{5}(\eta^2+|\eta|^2)$ y $\eta = \frac{\epsilon_i-\epsilon_m}{\epsilon_i+2\epsilon_m}$.

Tercer caso. Cuando las inclusiones como el medio tienen respuestas no lineales de tercer orden, la susceptibilidad $\chi^{(3)}$ resulta ser la suma de las ecuaciones (3.25) y (3.27) [17, 24]:

$$\chi^{(3)} = fL_{MG}^2|L_{MG}|^2{\chi_i}^{(3)} + f\left(\frac{\epsilon_{eff}+2\epsilon_m}{2\epsilon_m}\right)^2\left|\frac{\epsilon_{eff}+2\epsilon_m}{2\epsilon_m}\right|^2[(1-f)+pf]{\chi_m}^{(3)}, \tag{3.27}$$

con L_{MG} el factor de corrección del campo eléctrico local, $p = \frac{8}{5}\eta^2|\eta|^2 + \frac{6}{5}\eta|\eta|^2 + \frac{2}{5}\eta^2 + \frac{18}{5}(\eta^2+|\eta|^2)$ y $\eta = \frac{\epsilon_i-\epsilon_m}{\epsilon_i+2\epsilon_m}$.

3.5. Susceptibilidad no lineal para un nanocompuesto tipo Bruggeman.

La respuesta óptica no lineal de un nanocompuesto tipo Bruggeman (fig. 3.2) fue determinada por X. C. Zeng y colaboradores en 1988,

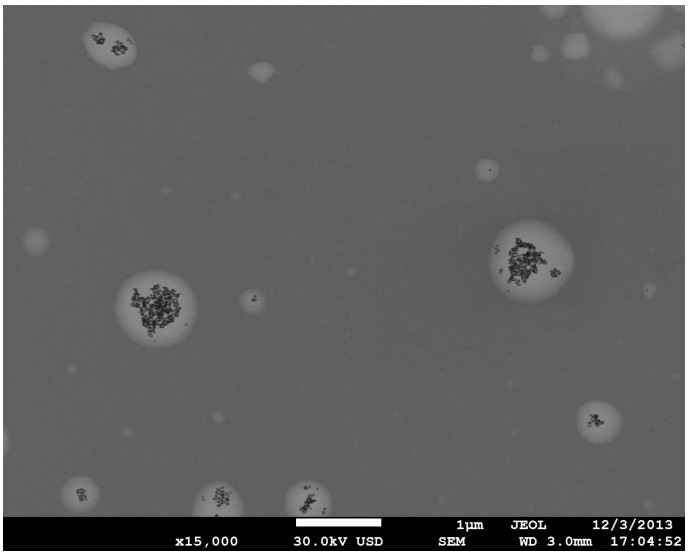
considerando que el componente b presenta una no linealidad de tercer orden hallan la expresión para la susceptibilidad efectiva de tercer orden $\chi^{(3)}$:

$$\chi^{(3)} = \frac{1}{f_b} |L_{BR}| \, L_{BR} {\chi_b}^{(3)} \tag{3.28}$$

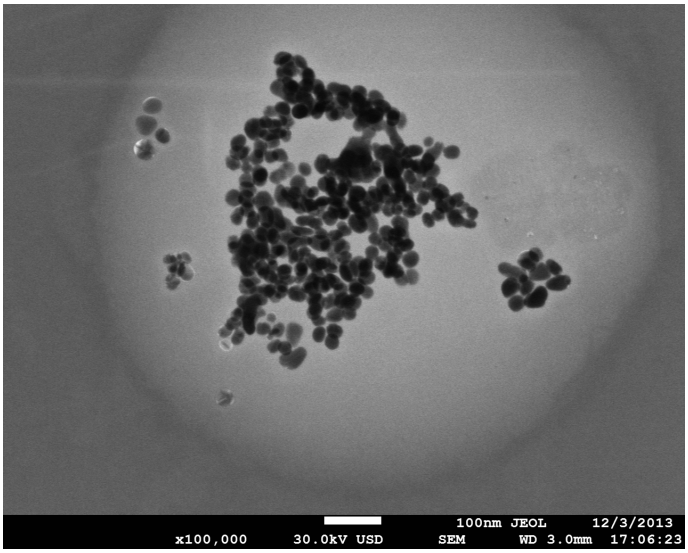
en la cual ${\chi_b}^{(3)}$ es la susceptibildad eléctrica de tercer orden del constituyente b, y L_{BR} el factor de corrección del campo eléctrico local (ver ecuación 3.12) [17, 20].

3.6. Determinación del índice de refracción no lineal de nanopartículas de oro en suspensión.

Se quiere determinar la respuesta óptica no lineal del nanocompuesto formado por nanopartículas de oro en agua, donde el tamaño promedio de las nanopartículas de oro es de $25nm$ de diámetro (figura 3.8). Para la síntesis de las nanopartículas de oro utilizaron $2mM$ (2 miliMoles) de ácido ascórbico, $1mM$ de fosfato tribásico, $1mM$ de $HAuCl_4$ (sal de oro) y $1mM$ de CTAC (cloruro de cetil trimetil amonio), para obtener $50ml$ de solución de nanopartículas de oro.



(a)



(b)

Figura 3.8: Imágenes SEM de las nanoartículas de oro en agua (a) $x15,000$ y (b) $x100,000$.

Para calcular la fracción de llenado se tomó como referencia la imagen 3.8(b) para contabilizar las nanopartículas de oro. El número de nanopartículas N en esa región es de $N = 264$.

De la imagen (3.8(a)) se obtuvo una distancia promedio $d = 9.5cm$ entre los cúmulos de nanopartículas que se aprecian en el mismo plano señalados en azul en la imagen (3.9). Tomando como referencia la

escala que aparece en la imagen $1\mu m$ equivale a $2.2cm$, se hizo la conversión para hallar los valores de la distancia $d = 4.32\mu m$.

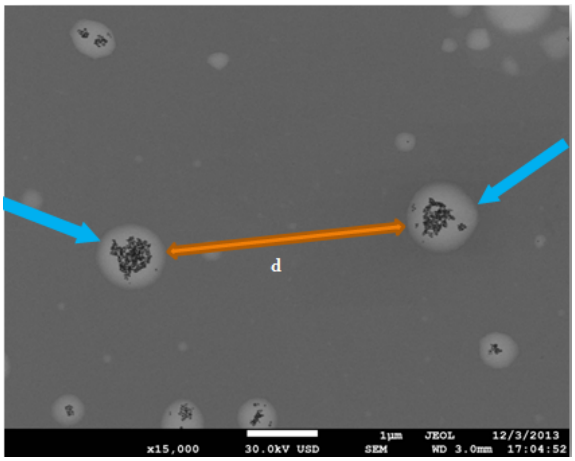


Figura 3.9: Cúmulos de nanopartículas de oro para calcular la fracción de llenado en el nanocompuesto separadas una distancia promedio d.

Suponiendo una esfera de radio $R = 2.16\mu m$ del nanocompuesto, que equivale a la mitad de la distancia d, con uno de los cúmulos en el centro se calculó la fracción de llenado f:

$$f = \frac{NV_{np}}{V}, \tag{3.29}$$

resultando una fracción de llenado $\mathbf{f = 4.09x10^{-4}}$.

El tamaño y la fracción de llenado de las nanopartículas en el nanocompuesto cumplen con las condiciones en las que son válidas los modelos de medios efectivos.

Si este nanocompuesto es iluminado con un láser continuo a la frecuencia cercana a la resonancia de LSP, en nuestro caso un láser de longitud de onda $\lambda = 514nm$, se amplificará el campo eléctrico y presentará una respuesta no lineal, nos enfocamos en el fenómeno del cambio de índice de refracción de origen térmico, el cual se calcula mediante el modelo de lente térmica.

Si el láser que ilumina a las nanopartículas de oro en agua es un láser pulsado se presenta el efecto óptico Kerr y el origen del cambio en su índice de refracción es electrónico, para calcularlo se determina la susceptibilidad eléctrica de 3er. orden $\chi^{(3)}$ aplicando los modelos de Maxwell Garnett y de Bruggeman.

- **Índice de refracción no lineal de origen térmico.**

  Considerando que el nanocompuesto es un medio isotrópico y centrosimétrico se espera que al iluminarse con un haz láser continuo se genere un efecto no lineal de $3er.$ orden, específicamente un cambio en su índice de refracción de origen térmico por ser un láser continuo.

  Experimentalmente, A. Balbuena y colaboradores [12], mediante la técnica de barrido en z, utilizando un láser continuo de longitud de onda $\lambda = 514nm$ a una potencia $P = 2.5x10^{-3}W$ y una cintura $\omega_0 = 20\mu m$, una lente de distancia focal $f = 3.5cm$ y una celda de $l = 1mm$ de espesor en donde se colocó parte de la solución de las nanopartículas de oro, encontraron el coeficiente de absorción $b = 1.83cm^{-1}$ y determinaron que la respuesta de las nanopartículas en agua es negativa mediante las curvas de barido en z, estas condiciones experimentales se tomaron en cuenta para hallar el cambio en el índice de refracción de origen térmico de las nanopartículas de oro en suspensión mediante el modelo de lente térmica.

  Usando el valor de $D = 1.4x10^{-5}m^2/s$ para el agua encontrada en la ref. [61] se calculó el tiempo característico $\mathbf{t_c = 7.1x10^{-2}s}$, es decir el tiempo en el que la solución de nanopartículas de oro llega al equilibrio térmico. Otro parámetro necesario es el coeficiente termo-óptico del nanocompuesto $\frac{dn}{dT} = -3.78/K$ que se calculó usando la referencia [67].

  Considerando que experimentalmente en el barrido en z midieron la intensidad sobre el eje óptico, tomamos la ecuación (2.84) y para un $r = 0$ y un $t = 1s \gg t_c$ se reduce a:

$$\Delta T = \frac{0.06bP}{\pi\kappa}\left[\ln\left(1+\frac{8Dt}{{\omega_0}^2}\right)\right], \tag{3.30}$$

donde b = es el coeficiente de absorción y haciendo el cálculo obtenemos $\Delta T = 1.5 \times 10^{-5}$. Si multiplicamos este valor por el del coeficiente termo-óptico encontramos que el cambio en el índice de refracción de las nanopartículas de oro en agua es $\mathbf{\Delta n = -4.36 \times 10^{-5}}$. Comparando este resultado con el obtenido experimentalmente $\Delta n = -4.62 \times 10^{-5}$ [12] ambos son del mismo orden de magnitud, concondando la teoría con el experimento. Finalmente se calculó la distancia focal de la lente que se generó al interactuar la luz láser con la solución de nanopartículas de oro $F = 0.92x10^{-9}m$ utilizando la ecuación 2.85.

- **Índice de refracción no lineal de origen electrónico usando MG.**

  Por la distribución, la geometría, el tamaño y la fracción de llenado se aplica el modelo de Maxwell Garnett para hallar la permitividad efectiva del nanocompuesto.

  Considerando la permitividad eléctrica de las nanopartículas de oro $\epsilon_i = -4.51$ [66, 68] para un láser de longitud de onda $\lambda = 543nm$, la del agua $\epsilon_m = 1.78$ [66] y usando la ecuación 3.6 se encuentra que la permitividad efectiva del nanocompuesto la solución de nanopartículas de oro $\mathbf{\epsilon_{eff} = 1.79}$, resultó ser mayor a la de los constituyentes del nanocompuesto.

  Para determinar la respuesta óptica no lineal de $3er.$ orden del nanocompuesto, se emplean la relación de la susceptibilidad eléctrica de $3er$ orden (χ^3) que encuentra R. W. Boyd y colaboradores [24] para un nanocompuesto tipo Maxwell Garnett cuando la no linealidad está presente en las inclusiones 3.25, donde está determinada por el factor de corrección del campo eléctrico local, ecuación (3.24).

  Haciendo el cálculo para este nanocompuesto, el valor del factor de corrección del campo eléctrico local es $\beta = \mathbf{-5.63}$. Si usamos el

valor de la susceptibilidad de tercer orden para las nanopartículas de oro ${\chi_i}^3 = -2.7x10^{14}esu$ [65], del factor de corrección del campo eléctrico local β y la fracción de llenado que se calcularon anteriormente en la ecuación 3.25, la susceptibilidad eléctrica de $3er$ orden efectiva resulta ser $\mathbf{{\chi^{(3)}}_{eff}[esu] = -1.11x10^{-14}}$. Con este valor de ${\chi^{(3)}}_{eff}$ se obtiene el valor del índice de refracción no lineal de las nanopartículas de oro en solución $\mathbf{n_2[esu] = -7.86x10^{-14}}$. Este resultado lo comparamos con el publicado en la referencia [65] $n_2[esu] = -1.96x10^{-13}$ para una solución de nanopartículas de oro utilizando un láser pulsado de picosegundos de longitud de onda $\lambda = 532nm$.

- **Índice de refracción no lineal de origen electrónico usando Bruggeman.**

  Considerando que en el modelo de Bruggeman (sección 3.2) no hay restricción en la fracción de llenado, se caracteriza el nanocompuesto de las nanopartículas de oro en agua con este modelo.

  Tomando en cuenta $\epsilon_b = -4.51$ [66, 68] para un láser de longitud de onda $\lambda = 543nm$ y $\epsilon_a = 1.78$ [66] la permitividad eléctrica de las nanopartículas y del agua respectivamente, se calcula la permitividad eléctrica efectiva de la solución de nanopartículas de oro $\mathbf{\epsilon_{eff} = 2.23}$ mediante la ecuación (3.11).

  Otra cantidad relevante para hallar la susceptibilidad no lineal de tercer orden del nanocompuesto es el factor de corrección del campo eléctrico local $\mathbf{\frac{\partial \epsilon_{eff}}{\partial \epsilon_b} = -0.51}$ considerando que la respuesta óptica no lineal la presentan las nanopartículas.

  Usando la ecuación (3.28) y los valores calculados de la fracción de llenado $f = 4.09x10^{-4}$ y del factor de correción del campo eléctrico local se determina la susceptibilidad eléctrica de tercer orden del nanocompuesto $\mathbf{{\chi^{(3)}}_{eff}[esu] = -1.74x10^{-11}}$, para calcular el valor del índice de refracción no lineal del nanocompuesto $\mathbf{n_2[esu] = -5.22x10^{-14}}$. Este último valor es muy cercano al que se encontró utilizando el modelo Maxwell Garnett, lo que se esperaba debido a que fracciones de llenado pequeñas ambos modelos predicen valores similares.

Capítulo 4

Conclusiones.

- El campo eléctrico local es el resultado de la interacción entre un campo eléctrico y un material denso. Es la suma del campo eléctrico externo y el campo eléctrico generado por la polarización de las moléculas del material.
- Para determinar la permitividad eléctrica efectiva debe considerarse el campo eléctrico local en un medio denso.
- El campo eléctrico local está relacionado con el campo eléctrico externo mediante el factor de corrección del campo eléctrico local factor del cual depende la respuesta óptica no lineal del material.
- La nanoestructuración de un metal permite incrementar el campo eléctrico local dentro de un medio dieléctrico como resultado de la excitación de los plasmones superficiales localizados.
- En el caso particular de nanoesferas metálicas menores a la longitud de onda de la luz, la oscilación coherente de los electrones dentro de las nanopartículas ocasiona la formación de dipolos oscilantes gigantes, cuyo campo eléctrico dipolar refuerza al campo eléctrico local en el dieléctrico cercano a la nanoesfera (LSP), determinando el factor de corrección del campo eléctrico local.
- Es importante elegir un modelo adecuado a la fuente de iluminación y estructura del material nanocompuesto a estudiar para determinar su respuesta óptica.

- El tamaño promedio de las nanopartículas de oro es de una fracción de onda de la luz, del orden de 25nm, rango en el que son válidos los modelos de medio efectivo, por tanto es posible aplicar el modelo de Maxwell Garnett y el de Bruggeman para determinar la respuesta óptica del nancompuesto.
- Aplicando el modelo de MG a la solución de nanopartículas de oro se encontró una permitividad eléctrica efectiva $\epsilon_{eff} = 1.79$ y usando el modelo de Bruggeman $\epsilon_{eff} = 2.23$, ambas mayores a la de sus constituyentes por separado.
- Si se considera un haz láser continuo como fuente de iluminación para las nanopartículas de oro en agua, el efecto no lineal que se presenta en el nanocompuesto es una lente divergente que se explica con el modelo de lente térmica, mediante este modelo se encontró el cambio en el índice de refracción de origen térmico para la solución de nano-partículas de oro: $\Delta n = -4.36 \times 10^{-5}$, el que concuerda con el obtenido experimentalmente $\Delta n = -4.62 \times 10^{-5}$, usando la técnica de barrido en z en la referencia [12].
- Si el nanocompuesto es iluminado con un láser pulsado, el origen del índice de refracción no lineal es electrónico, se calculó su valor aplicando los modelos de Maxwell Garnett $n_2[esu] = -7.86x10^{-14}$ y el de Bruggeman $n_2[esu] = -5.22x10^{-14}$. Ambos resultados concuerdan con el publicado en la referencia [65].

Bibliografía

[1] T. H. Maiman,“ Stimulated Optical Radiation in Ruby.”Nature, 187(4736), 1960.

[2] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich, “Generation of optical harmonics.”Physical Review Letters, 7(4), 1961.

[3] R. L. Sutherland, “Handbook of nonlinear optics.”2nd ed. 2003.

[4] B. E. A. Saleh and M. C. Teich, “Fundamentals of photonics.”2nd ed, 2007.

[5] R. W. Boyd, “Nonlinear optics..Academic Press, 3rd ed. 2008.

[6] A. Van Popta, R. DeCorby, C. Haugen, T. Robinson, J. McMullin, D. Tonchev and S. Kasap, “Photoinduced refractive index change in As_2Se_3 by $633nm$ illumination..Opt. Express, 10(15), 2002.

[7] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, and J. R. Whinnery, “LongTransient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples”, Journal of Applied Physics, 36(3), 1965.

[8] M. Sheik-bahae, A.A. Said and E.W. Van Stryland, ”High-sensitivity, single-beam n_2 measurements..Opt. Lett., 14(17), 1989.

[9] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, D.J. Hagan and E.W. Van Stryland, “Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam.ÏEEE J. Quant. Electron., 26(4), 1990.

[10] E.V. Garcia Ramirez, M.L. Arroyo Carrasco, M.M. Mendez Otero, S. Chavez Cerda and M.D. Iturbe Castillo, “Far field intensity distributions due to spatial self phase modulation of a Gaussian

beam by a thin nonlocal nonlinear media..Opt. Express, 18(21), 2010.

[11] E.V. Garcia Ramirez, M.L. Arroyo Carrasco, M.M. Mendez Otero, E. Reynoso Lara, S. Chavez Cerda and M.D. Iturbe Castillo, "Z-scan and spatial self-phase modulation of a Gaussian beam in a thin nonlocal nonlinear media." J. Opt., 13, 2011.

[12] A.Balbuena Ortega, M. L. Arroyo Carrasco, M. M. Méndez Otero, V. L. Gayou, R. Delgado Macuil, H. Martínez Gutiérrez and M. D. Iturbe Castillo, "Nonlocal nonlinear refractive index of gold nanoparticles synthesized by ascorbic acid reduction: comparison of fitting models", Journal of Modern Optics, 61(sup1), 2014.

[13] D. E Aspnes, "Local-field effects and effective-medium theory: A microscopic perspective..Am. J. Phys, 50(8), 1982.

[14] J. D. Jackson, "Classical Electrodynamics." 3rd ed. Wiley, 1999.

[15] Kittel, Charles (1996). "Introduction to Solid State Physics." John Wiley and Sons, Inc., New York, NY, 7th ed.

[16] R. J. Gehr and R. W. Boyd, "Optical properties of nanostructured optical materials.Çhem. Mater., 8(8), 1996.

[17] K. Dolgaleva and R. W. Boyd, "Local-field effects in nanostructured photonic materials..Advances in Optics and Photonics, 4(1), 2012.

[18] J. C. Maxwell Garnett, "Colours in metal glasses and in metallic films." Philos. Trans. R. Soc. London A 203, 1904.

[19] J. C. Maxwell Garnett, "Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions." Philos. Trans. R. Soc. London A 205, 1906.

[20] X. C. Zeng, D. J. Bergman, et al, "Effective-medium theory for weakly nonlinear composites." Phys. Rev. B, 38 (15), 1988.

[21] D. Stroud, "The effective medium approximations: Some recent developments." Superlattices and Microstructures, 23 (3), 1998.

[22] V. Shalaev, W. Cai. “Optical metamaterials. Fundamentals and Applications.” Springer, 2010.

[23] J. E. Sipe and R. W. Boyd, “Nanocomposite materials for nonlinear optics based on local field effects.ïn Optical Properties of Nanostructured Random Media, Vol. 82 of Topics in Applied Physics, V. M. Shalaev, ed. (Springer-Verlag, 2002).

[24] J. E. Sipe and R. W. Boyd, “Nonlinear susceptibility of composite optical materials in the Maxwell Garnett model.”Phys. Rev. A 46, 1992.

[25] R. W. Boyd and J. E. Sipe, “Nonlinear optical susceptibilities of layered composite materials.”J. Opt. Soc. Am. B, 53(2), 1994.

[26] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, “The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment”, J. Phys. Chem. B, 107, 2003.

[27] A. Abdolvand, “Modification of optical and structural properties of glass containing silver nanoparticles via dc electric field and moderately elevated temperaturas”, Dissertation, Universität Halle-Wittenberg, 2006.

[28] A. I. Ryasnyanskiy, B. Palpant, S. Debrus, U. Pal, and A. L. Stepanov, “Nonlinear Optical Properties of Gold Nanoparticles Dispersed in Different Optically Transparent Matrices”, Physics of the solid state, 51 (1), 2009.

[29] H. W. Kim, J. H. Song, H. E. Kim, “Bioactive glass nanofiber–collagen nanocomposite as a novel bone regeneration matrix.”J. Biomed. Mater. Res. A, 79(3), 2006.

[30] X. Wang, Y. Wang, et, al; “Advances of Cancer Therapy by Nanotechnology.Çancer Res Treat. 41(1), 2009.

[31] L. Balogh, A. Bielinska, J. D. Eichman, R. Valluzzi, I. Lee, J. R. Baker, T. S. Lawrence and M. K. Khan, “Dendrimer nanocomposites in medicine..Ann Arbor, 1001, 2002.

[32] R. Y. Kannan, H. J. Salacinski, et. al, "The Antithrombogenic Potential of a Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Nanocomposite."Biomacromolecules, 7(1), 2006.

[33] L. Balogh, S. S. Nigavekar, B. M. Nair, et. al. "Significant effect of size on the in vivo biodistribution of gold composite nanodevices in mouse tumor models."Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 3(4), 2007.

[34] A. Sellinger, P. M. Weiss, A. Nguyen, Y. Lu, R. A. Assink, W. Gong and C. J. Brinker, "Continuous self-assembly of organic–inorganic nanocomposite coatings that mimic nacre."Nature, 394(6690), 1998.

[35] S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda, "Control of Biodegradability of Polylactide via Nanocomposite Technology."Macromol. Mater. Eng, 288(3),2003.

[36] I. Gill, A. Ballesteros, "Degradation of Organophosphorous Nerve Agents by Enzyme-Polymer Nanocomposites: Efficient Biocatalytic Materials for Personal Protection and Large-Scale Detoxification."Biotechnology and bioengineering, 70(4), 2000.

[37] S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto and K. Ueda, "Polylactide-Layered Silicate Nanocomposite: A Novel Biodegradable Material."Nano Lett., 2(10), 2002.

[38] Z. Wang and T. J. Pinnavaia, "Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites: Exfoliation of Magadiite Nanolayers in an Elastomeric Epoxy Polymer.Çhem. Mater. 10(7), 1998.

[39] C. Sanchez, F. Ribot and B. Lebeau, "Molecular design of hybrid organic–inorganic nanocomposites synthesized via sol–gel chemistry."J. Mater. Chem., 9, 1999.

[40] M. Abdalla, D. Dean, D. Adibempe, E. Nyairo, P. Robinson, G. Thompson, "The effect of interfacial chemistry on molecular mobility and morphology of multiwalled carbon nanotubes epoxy nanocomposite."Polymer, 48(19), 2007.

[41] T. Paunesku, S. Vogt, J. Maser, B. Lai, and G. Woloschak, "X-Ray Fluorescence Microprobe Imaging in Biology and Medicine."Journal of Cellular Biochemistry, 99(6), 2006.

[42] M. Jilek, T. Cselle, P. Holubar, M. Morstein, M. G. J. Veprek-Heijman and S. Veprek, "Development of Novel Coating Technology by Vacuum Arc with Rotating Cathodes for Industrial Production of nc-(Al1-xTix)N/a-Si3N4 Superhard Nanocomposite Coatings for Dry, Hard Machining."Plasma Chemistry and Plasma Processing, 24(4), 2004.

[43] K. Dolgaleva and R. W. Boyd, "Laser gain media based on nanocomposite materials."J. Opt. Soc. Am. B, 24(10), 2007.

[44] F. Croce, L. Persi, F. Ronci, B. Scrosati, "Nanocomposite polymer electrolytes and their impact on the lithium battery technology."Solid State Ionics, 135, 2000.

[45] M. Okamoto, "Recent advances in polymer/layered silicate nanocomposites: an overview from science to technology."Materials Science and Technology, 22(7), 2006.

[46] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment", J. Phys. Chem. B, 107, 2003.

[47] T. W. Ebbesen, C. Genet, S. I. Bozhevolny, "Surface-plasmon circuitry."Physics Today, 61(5), 2008.

[48] R. H. Ritchie, "Plasma losses by fast electrons in thin films."Phys. Rev. 106, 874–881 (1957).

[49] W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, "Surface plasmon subwavelength optics." Nature, 424, 2003.

[50] S. A. Maier, "Plasmonics: Fundamentals and Applications." Springer, 2007.

[51] S. Enoch and N. Bonod (Ed.), "Plasmonics. From basics to advanced topics."Springer, Vol. 167, 2012.

[52] M.G. Papadopoulos et al. (Ed.),"Non-Linear Optical Properties of Matter." Springer, 2006.

[53] A. V. Zayats and I. I. Smolyaninov, "Near-field photonics: surface plasmon polaritons and localized surface plasmons."J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 5, 2003.

[54] J. Leuthold, et. al, "Plasmonic Communications: Light on a Wire." OPN, 24(5), 2013.

[55] C.E. Garcia-Ortiz, et. al, "Generation of diffraction-free plasmonic beams with one-dimensional Bessel profiles." Opt. Lett. 38 (6), 20013.

[56] K. N. Helsey, "Plasmons: Theory and Applications." Nova Science Publishers, Inc., 2010.

[57] W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, "Surface plasmon subwavelength optics." Nature, 424, 2003.

[58] C. A. Mirkin et al, "Gold Nanoparticles for Biology and Medicine", Angew. Chem. Int., 2010.

[59] J.P. Gordon, R.C.C. Leite, R.S. Moore, S.P.S. Porto, J.R. Whinnery, "Long- transient effects in lasers with inserted liquid samples", J. Appl. Phys., 36(1), 1965.

[60] S. J. Sheldon, L. V. Knight, and J. M. Thorne,"Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model", Applied optics, 21(9), 1982.

[61] M. L. Ramires, C. A. N. de Castro, Y. Nagasaka, A. Nagashima, M. J. Assael and W. A. Wakeham, "Standard reference data for the thermal conductivity of water". Journal of Physical and Chemical Reference Data, 24(3), 1995.

[62] W. Yu and S. U. S. Choi, "The role of interfacial layers in the enhanced thermal conductivity of nanofluids: a renovated Maxwell model". Journal of Nanoparticle Research, 5(1-2), 167-171, 2003.

[63] A. O. Govorov, W. Zhang, T. Skeini, H. Richardson, J. Lee and N. A. Kotov, "Gold nanoparticle ensembles as heaters and actuators: melting and collective plasmon resonances." Nanoscale Research Letters, 1(1), 84-90, 2006.

[64] S. U. Choi and J. A. Eastman, "Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles" (No. ANL/MSD/CP–84938; CONF-951135–29). Argonne National Lab., IL (United States), 1995.

[65] R. A. Ganeev, A. I. Ryasnyansky, S. R. Kamalov, M. K. Kodirov, T. Usmanov, "Nonlinear susceptibilities, absorption coefficients and refractive indices of colloidal metals". Journal of Physics D: Applied Physics, 34(11), 2001.

[66] X. Li, K. Tamada, A. Baba, W. Knoll and Masahiko Hara, "Estimation of Dielectric Function of Biotin-Capped Gold Nanoparticles via Signal Enhancement on Surface Plasmon Resonance", J. Phys. Chem. B, 110, 2006.

[67] H. Aleali, L. Sarkhosh, M. Eslamifar, R. Karimzadeh and N. Mansour, "Thermo-Optical Properties of Colloids Enhanced by Gold Nanoparticles", Japanese Journal of Applied Physics, 49(8R), 2010.

[68] P. Stoller, V. Jacobsen, V. Sandoghdar, "Measurement of the complex dielectric constant of a single gold nanoparticle", Opt. Lett., 31 (16), 2006.