



BUAP

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

ESTUDIO DE LA GENERACIÓN DE PLASMONES DE SUPERFICIE LOCALIZADOS EN NANOMATERIALES

Tesis Presentada al

Colegio de Física

como requisito para la obtención del grado de

Licenciado en Física

por

Nahum Xicohténcatl Hernández

asesorado por

Dr. Maximino Luis Arroyo Carrasco

Puebla, Pue.

Febrero 2016

**ESTUDIO DE LA GENERACIÓN
DE PLASMONES DE SUPERFICIE
LOCALIZADOS EN
NANOMATERIALES**

Tesis

N. Xicohtécatl Hernández

M. L. Arroyo Carrasco

Índice general

Introducción	I
1. Fundamentos teóricos	1
1.1. Plasmones	1
1.1.1. Plasmones de Bulto	1
1.1.2. Polaritones de Plasmon Superficie	3
1.1.3. Acoplamiento de Polaritones de Plasmón de Superficie	7
2. Plasmones de Superficie Localizados	10
2.1. Fundamentos de Plasmones de Superficie en Nanopartículas	10
2.1.1. Interacción de la luz con nanopartículas	10
2.2. Modelos de estudio	11
2.2.1. Teoría de dispersión de Mie	11
2.2.2. Secciones transversales de un objeto dispersor	14
2.2.3. Teorema Óptico	18
2.2.4. Aproximación dipolar	19
2.2.5. Teoría del Medio Efectivo	21
2.2.6. Efecto de camino libre electrónico en nanopartículas	22
3. Resultados	24
3.1. Simulación Numérica	24
3.1.1. Simulación de Plasmones de Superficie Localizados	24
3.1.2. Respuesta óptica de nanopartículas esféricas.	27
3.1.3. Simulación de Polaritones de Plasmón de Superficie.	36

4. Conclusiones.

40

Resumen

En este trabajo se realizan simulaciones numéricas de la generación de Polaritones de Plasmón de Superficie en una interfaz dieléctrico-metal y del fenómeno de resonancia de Plasmones de Superficie Localizados en nanopartículas metálicas con el objetivo de conocer su respuesta óptica.

Por medio de la Teoría de dispersión de Mie, el Modelo de Drude-Kreibig y el Método de Elementos Finitos (FEM) se encontraron las secciones transversales de extinción, dispersión y absorción, así como las longitudes de onda en las que se presenta el fenómeno de resonancia Plasmónica, producto de las oscilaciones coherentes de los electrones libres del metal para nanopartículas metálicas de distintos tamaños.

ÍNDICE GENERAL
ÍNDICE GENERAL

Introducción

La nanociencia y la nanotecnología están dando lugar a una revolución en nuestra comprensión de la naturaleza. La creación de nuevos procesos tecnológicos ha permitido la fabricación de estructuras a la escala de nanómetros con un incremento en su complejidad. El estudio de la propagación e interacción entre la radiación óptica con la materia a una escala por debajo de la longitud de onda bajo condiciones específicas es el objetivo principal de la nanofotónica.

Los avances tecnológicos recientes permiten estructurar y caracterizar a los metales a escala nanométrica, lo que ha posibilitado la creación de materiales híbridos nanoestructurados y por ello se vislumbra el control de la respuesta del material a la luz por medio de la manipulación de la estructura, concentración y naturaleza de sus componentes, tal desarrollo tecnológico ha traído a cuenta el interés hacia un fenómeno presente en estas escalas, el de los Plasmones Superficiales.

Los Polaritones de Plasmón de Superficie (SPPs) son perturbaciones electromagnéticas evanescentes que se propagan y se encuentran confinadas en la interface entre un material dieléctrico y un conductor. Estas ondas electromagnéticas superficiales se producen mediante el acoplamiento del campo eléctrico de la luz incidente y el campo eléctrico de las oscilaciones colectivas de los electrones libres de un metal. Un fuerte acoplamiento entre la luz y los SPPs conduce a una gran variedad de fenómenos nuevos en nanoagregados.

La generación de Plasmones Superficiales en nanopartículas metálicas inmersas en un material dieléctrico, produce una amplificación del campo local en regiones cercanas a la superficie de las nanopartículas, lo que da lugar a una gran variedad de fenómenos ópticos no lineales y abre la posibilidad de amplificar, concentrar y manipular luz a nanoescala, superando los límites de difracción de la óptica

CAPÍTULO 0 INTRODUCCIÓN

tradicional e incrementando la resolución y sensibilidad de pruebas ópticas.

La comprensión de los fundamentos físicos de la generación de Plasmones Superficiales provee una guía para el desarrollo de nanoestructuras más complejas: una gran variedad de instrumentos para mejorar la resolución de microscopios, la eficiencia de LEDs, dispositivos electrónicos y fotónicos, una mejor sensibilidad en detectores químicos y biológicos, además de su aplicación médica en el tratamiento de algunas enfermedades, etc. Lo anterior ha originado una reciente línea de investigación denominada Plasmónica.

Durante siglos, alquimistas y personas dedicadas a la elaboración de vidrio han utilizado sin saberlo efectos generados por Plasmones en vitrales y copas de colores que incorporan pequeñas partículas metálicas en el vidrio. El ejemplo más notable es la copa de Lycurgus, perteneciente al imperio Romano que data del siglo IV d.C. Debido a la generación de Plasmones localizados en las nanopartículas metálicas inmersas en el vidrio, la copa absorbe y dispersa luz azul y verde a longitudes de onda relativamente cortas del espectro visible. Cuando se ve a la luz reflejada, la dispersión plasmónica le confiere a la copa un tono verdoso, mientras que si la fuente de luz es colocada dentro de la copa, el vidrio presenta un color rojo, transmitiendo longitudes de onda largas y absorbiendo luz de longitudes cortas.

La descripción matemática de las ondas superficiales fue desarrollada alrededor del siglo XX para conocer el comportamiento de ondas de radio propagándose a lo largo de la superficie de un metal de conductividad finita por Sommerfeld y Zenneck. Los SPPs fueron observados por primera vez por Wood [1], quien encontró características aparentemente inexplicables en medidas de reflexión óptica en rejillas metálicas. En 1904 Maxwell Garnett da a conocer los resultados de su estudio sobre las propiedades ópticas de medios que contienen diminutas partículas metálicas, su interés surge precisamente en los cambios de color que sufren los vidrios con inclusiones metálicas[2]. Tiempo después Mie encuentra una solución a las ecuaciones de Maxwell para la respuesta óptica de esferas de tamaño arbitrario inmersas en un medio homogéneo[3]. Pines en 1956 describe teóricamente la pérdida de energía característica experimentada por electrones propagándose a través de metales y atribuye la pérdida a las oscilaciones colectivas de electrones libres y denomina a estas oscilaciones como Plasmones[4], mientras que Fano introduce el término Polaritón para el acoplamiento del campo eléctrico por la

CAPÍTULO 0 INTRODUCCIÓN

oscilación de electrones ligados y el campo eléctrico de la luz incidente[5]. El artículo emblemático de Ritchie da cuenta de la primera descripción teórica de los Plasmones de Superficie y explica el comportamiento anómalo de rejillas metálicas cuando son iluminadas en términos del fenómeno de resonancia de los Plasmones de Superficie[6]. Kretschmann y Otto en las décadas de los cincuentas y sesentas proponen métodos para la generación de Plasmones en capas metálicas[7,8]. Años después Cunningham y colaboradores introducen el término de Polaritón de Plasmón de Superficie[10].

La interacción de los campos electromagnéticos con los metales puede ser entendido en el marco clásico basado en las ecuaciones de Maxwell incluso para las nanoestructuras metálicas de unos pocos nanómetros debido a la alta densidad de portadores libres que dan como resultado un espaciamiento mínimo en los niveles de energía comparado con las agitaciones térmicas de energía $k_B T$ a temperatura ambiente[14] .

Hoy día el estudio de la formación de Plasmones de Superficie localizados es un campo de investigación con gran actividad que pretende establecer una relación entre el tamaño y forma de las nanopartículas, el medio dieléctrico que las contiene y la longitud de onda de luz que se les hace incidir, esto con el objetivo de tener un mejor control de las propiedades de los plasmones para emplearlas en aplicaciones concretas. Un cálculo preciso de los Plasmones de Superficie y de la luz absorbida durante el fenómeno requiere resolver las ecuaciones de Maxwell en la región de la nanopartícula utilizando las apropiadas condiciones de frontera. Como se mencionó anteriormente Mie encontró la solución exacta a las ecuaciones de Maxwell para la respuesta óptica de una esfera de tamaño arbitrario, sin embargo soluciones rigurosas a las ecuaciones de Maxwell para partículas no esféricas no son sencillas, por lo que las propiedades ópticas de nanopartículas de una forma arbitraria solo pueden ser calculadas de forma numérica.

La complejidad de los sistemas que se estudian a escala nanométrica requiere el desarrollo de métodos computacionales adecuados que permitan simular la generación de los efectos plasmónicos para obtener una mejor comprensión del fenómeno. El desarrollo exponencial de la potencia de cálculo en los ordenadores ha permitidos modelar procesos plasmónicos con precisión.

Este trabajo de tesis esta conformado por 4 capítulos. El capítulo 1 es

CAPÍTULO 0 INTRODUCCIÓN

una introducción al fenómeno de los Plasmones de Superficie y las principales técnicas experimentales para generarlos. En el capítulo 2 se revisan los conceptos fundamentales para comprender la resonancia de Plasmones de Superficie Localizados en nanopartículas, como lo son las secciones transversales de dispersión, absorción y extinción. También se hace una revisión de los distintos modelos teóricos que han sido propuestos para el estudio de dicho fenómeno. Dentro de ellos se encuentra la Teoría de dispersión de Mie y el Teorema Óptico, que proponen métodos para encontrar la respuesta óptica de nanopartículas y que han sido utilizadas en este trabajo para llevar a cabo las distintas simulaciones. Además se mencionan las correcciones que deben realizarse a la función dieléctrica de metales cuando se trabajan con partículas del orden de nanómetros a través del modelo de Drude-Kreibig.

En el capítulo 3 se muestran los métodos numéricos utilizados en este trabajo; el Método de Elementos Finitos y del Dominio del Tiempo en Diferencias Finitas para generación de Polaritones de Plasmón de Superficie en una interfaz Ag-dieléctrico mediante el acoplamiento del campo cercano de un dipolo eléctrico oscilante ubicado muy próximo a la interfaz. Se calcula la respuesta óptica de nanopartículas de Plata y Oro de distintos tamaños inmersas en aire y en agua, por medio de las simulaciones se muestran las longitudes de onda en las que se presenta el fenómeno de resonancia, se calcula el coeficiente de extinción y absorción de nanopartículas con distinto tamaño y se hace una comparación de ellas. Se muestran las distribuciones de campo eléctrico en la cercanías de las nanopartículas a distintas longitudes de onda. Por último en el capítulo 4 se presentan las conclusiones del trabajo.

Capítulo 1

Fundamentos teóricos

1.1. Plasmones

1.1.1. Plasmones de Bulto

La característica primordial que poseen los metales es la presencia de un número de electrones libres. El modelo de Drude es un modelo simple que permite entender el comportamiento de los electrones en un medio conductor. En dicho modelo se asume que los electrones forman un gas homogéneo o plasma que se mueve en contra de un potencial generado por los iones de carga positiva de posición fija en la red cristalina. El movimiento oscilatorio de los electrones es generado en respuesta a un campo electromagnético aplicado y es amortiguado debido a las colisiones que éstos sufren con los núcleos de los átomos ionizados. La ecuación de movimiento de los electrones libres en este modelo es

$$m\ddot{\mathbf{x}} + m\gamma\dot{\mathbf{x}} = -e\mathbf{E}(t) \quad (1.1)$$

donde γ es el factor de amortiguamiento relacionado con la frecuencia característica de las colisiones $\gamma = 1/\tau$, ($\tau \approx 10^{-14}$ a temperatura ambiente) siendo τ el tiempo de relajación del gas de electrones libres. El campo eléctrico aplicado $\mathbf{E}(t)$ es un campo armónico dependiente del tiempo con frecuencia ω de la forma $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$. La solución a la ecuación (1.1) es

$$\mathbf{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t) \quad (1.2)$$

CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1. PLASMONES

esta expresión representa la posición de los electrones. El desplazamiento de los electrones respecto a los núcleos atómicos está relacionado con la polarización macroscópica del medio $\mathbf{P} = -n e \mathbf{x}$, donde n representa la densidad de electrones. Sustituyendo (1.2) en la expresión para la polarización se obtiene

$$\mathbf{P} = -\frac{ne^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)}\mathbf{E} \quad (1.3)$$

Reemplazando (1.3) en la definición de desplazamiento del campo $\mathbf{D} = \epsilon_0\epsilon(\omega)\mathbf{E} = \epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}$ es posible escribir

$$\mathbf{D} = \epsilon_0\left(1 - \frac{ne^2}{\epsilon_0 m(\omega^2 + i\gamma\omega)}\right)\mathbf{E} \quad (1.4)$$

Se define a la frecuencia de plasma ω_p mediante la relación

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \quad (1.5)$$

con la definición anterior se obtiene la función dieléctrica del gas de electrones en términos de la frecuencia de plasma recurriendo a (1.4)

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1.6)$$

multiplicando a (1.6) por su complejo conjugado, se encuentran las partes real ϵ_1 e imaginaria ϵ_2 de la función dieléctrica

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1.7)$$

$$\epsilon_2 = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (1.8)$$

La frecuencia de plasma sirve como valor crítico para predecir la respuesta del material a un campo eléctrico de frecuencia ω

- $\omega < \omega_p$ La parte real de la función dieléctrica es negativa, indicando un desfaseamiento con el campo eléctrico incidente, por lo tanto el campo es reflejado.
- $\omega > \omega_p$ La parte real es positiva, la reflexión es pequeña, lo que permite que el campo eléctrico se propague dentro del material.

- $\omega \simeq \omega_p$ Se generan ondas longitudinales en el metal denominadas Plasmones.

1.1.2. Polaritones de Plasmon Superficie

Los Polaritones de Plasmón de Superficie (SPPs) son ondas superficiales electromagnéticas evanescentes que se propagan en la interface dieléctrico-conductor, generadas por un fuerte acoplamiento del campo eléctrico incidente y la oscilacion colectiva producida en los electrones libres. El acoplamiento es provocado cuando la frecuencia del campo incidente es semejante a la frecuencia de plasma ω_p descrita en el modelo de Drude.

Para realizar un análisis de las propiedades de los SPPs es necesario resolver las ecuaciones de Maxwell en una interfaz plana dieléctrico-metal



Figura 1.1: Interfase plana metal-dieléctrico

Se asume que no existen densidad de carga externa ni densidad de corriente, por lo que la ecuación de onda puede escribirse como

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.9)$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío. Si el campo incidente es nuevamente un campo armónico $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r})e^{-i\omega t}$, empleando esta expresión en la ecuación de onda, se obtiene (1.10)

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k_0^2 \epsilon \mathbf{E} = 0 \quad (1.10)$$

la ecuación de Helmholtz, con $k_0 = \frac{\omega}{c}$.

Para analizar la propagación de los SPPs y simplificar el problema ϵ depende de la coordenada espacial z , la onda se propaga en dirección x y la interfaz coincide

CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1. PLASMONES

con el plano $z = 0$. En base a lo anterior se propone que el campo sea de la forma $\mathbf{E}(x, y, z) = \mathbf{E}(z)e^{i\beta x}$. Aquí $\beta = k_x$ denominada constante de propagación que corresponde a la componente del vector de onda en la dirección de propagación[13]. Considerando el campo anterior en la ecuación de Helmholtz se llega a (1.11)

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial z^2} + (k_0^2 \epsilon - \beta^2) \mathbf{E} = 0 \quad (1.11)$$

de forma análoga se puede escribir una ecuación para el campo \mathbf{H} .

Por medio de las ecuaciones de Maxwell (1.12a) y (1.12b) es posible conocer las componentes de los campos que se propagan

$$\nabla \times E = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.12a)$$

$$\nabla \times H = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J}_{\text{ext}} \quad (1.12b)$$

Para un campo armónico $\frac{\partial}{\partial t} = -i\omega$, además por la forma que fue propuesta para el campo se tiene que $\frac{\partial}{\partial y} = 0$ y $\frac{\partial}{\partial x} = i\beta$, de modo que las ecuaciones vectoriales (12) pueden escribirse en forma explícita para cada componente

$$\frac{\partial E_y}{\partial z} = -i\omega\mu_0 H_x \quad (1.13)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} - i\beta E_z = i\omega\mu_0 H_y \quad (1.14)$$

$$i\beta E_y = i\omega\mu_0 H_z \quad (1.15)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial z} = i\omega\epsilon_0 \epsilon E_x \quad (1.16)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} - i\beta H_z = -i\omega\epsilon_0 \epsilon E_y \quad (1.17)$$

$$i\beta H_y = -i\omega\epsilon_0 \epsilon E_z \quad (1.18)$$

manipulando el sistema de ecuaciones se encuentra un modo de propagación con componentes H_y, E_x y E_z , esto es un modo transversal magnético TM, que queda

CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1. PLASMONES

expresado en las siguientes ecuaciones

$$E_x = -i \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon} \frac{\partial H_y}{\partial z} \quad (1.19a)$$

$$E_z = -\frac{\beta}{\omega \epsilon_0 \epsilon} H_y \quad (1.19b)$$

reemplazando a las ecuaciones (1.19) en (1.14) se llega a la ecuación de onda para el modo TM

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + (k_0^2 \epsilon - \beta^2) H_y = 0 \quad (1.20)$$

De forma similar pueden encontrarse ecuaciones semejantes para un modo transversal eléctrico TE con componentes E_y , H_x y H_z .

Considerando que para $z > 0$ en la interfaz dieléctrico-metal se halla el material dieléctrico con constante de permitividad ϵ_d y para $z < 0$ se encuentra el metal con función dieléctrica $\epsilon_m(\omega)$, una solución para (1.20) en $z > 0$ es $H_{yd}(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{-k_d z}$, por lo tanto las ecuaciones (1.19) pueden escribirse como

$$E_{xd}(z) = i A_2 \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_d} k_d e^{i\beta x} e^{-k_d z} \quad (1.21)$$

$$E_{zd}(z) = -A_2 \frac{\beta}{\omega \epsilon_0 \epsilon_d} e^{i\beta x} e^{-k_d z} \quad (1.22)$$

mientras que para $z < 0$, $H_{ym}(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{k_m z}$ y las componentes del campo son

$$E_{xm}(z) = -i A_1 \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_m} k_m e^{i\beta x} e^{k_m z} \quad (1.23)$$

$$E_{zm}(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega \epsilon_0 \epsilon_m} e^{i\beta x} e^{k_m z} \quad (1.24)$$

con $k_d = k_{zd}$ y $k_m = k_{zm}$ las componentes del vector de onda en la dirección z en la interfaz.

Aplicando las condiciones de continuidad, $\epsilon_d E_{zd} = \epsilon_m E_{zm}$ y $H_{yd} = H_{ym}$ se debe satisfacer que $A_1 = A_2$, además de

$$\frac{k_d}{k_m} = -\frac{\epsilon_d}{\epsilon_m} \quad (1.25)$$

las expresiones para H_y satisfacen a (1.20), lo que lleva a

$$k_m^2 = \beta^2 - \epsilon_m k^2 \quad (1.26)$$

$$k_d^2 = \beta^2 - \epsilon_d k^2 \quad (1.27)$$

En términos de las ecuaciones (1.25), (1.26) y (1.27) se tiene la expresión mas importante para los SPPs denominada relación de dispersión

$$\beta = k \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}} \quad (1.28)$$

Se puede mostrar de forma análoga que para los modos TE, las condiciones de continuidad implican que $A_1 = 0 = A_2$, por lo estos tanto no pueden existir existir.

El análisis realizado permite concluir que los SPPs son ondas electromagneticas evanescentes que se propagan en la interfaz metal-conductor como puede notarse en las expresiones para las componentes de los modos TM.

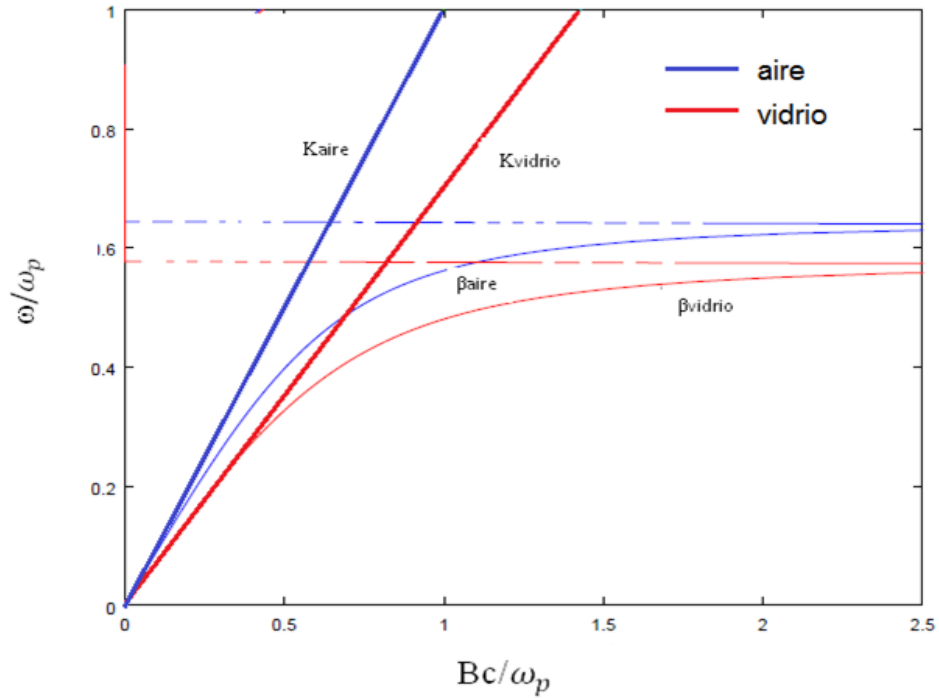


Figura 1.2: Relación de dispersión para una interfaz de un metal con frecuencia de plasma ω_p con aire y vidrio.

1.1.3. Acoplamiento de Polaritones de Plasmón de Superficie

Puesto que la constante de propagación β del SPP es mayor que k el vector de onda de la luz en el medio dieléctrico como puede notarse en la relación de dispersión (1.28), el acoplamiento de fase no puede producirse y los SPPs no pueden ser generados directamente por haces de luz.

Para hacer posible la propagación de SPPs es necesario realizar el acoplamiento de fases del vector de onda en el plano incidente a lo largo de la interfaz y el vector de onda del SPP a propagar. Existen diversos métodos de acoplamiento de fase tales como el acoplamiento por prisma. Las técnicas más empleadas de este tipo son los arreglos de Kretschmann y Otto [7,8].

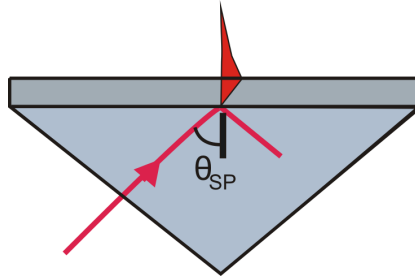


Figura 1.3: Configuración de Kretschmann.

Una capa metálica es iluminada a través de un prisma dieléctrico a un ángulo de incidencia mucho más grande que el ángulo crítico o de reflexión total interna en el arreglo de Kretschmann. El vector de onda de la luz se incrementa en el medio óptico denso a un cierto ángulo de incidencia mayor que el ángulo crítico. La componente del vector de onda de la luz en el plano de incidencia en el prisma coincide con el vector de onda del SPP en la interfaz aire-metal, lo que incrementa el paso de luz a través del metal, y como resultado, la luz es acoplada al SPP. Además la eficiencia de la generación del SPP decrece con el incremento del espesor de la capa metálica debido al aumento de la distancia que debe viajar la luz para llegar a la otra interfaz. En la configuración de Otto el prisma se coloca cerca de la capa metálica, dejando un espacio vacío entre el prisma y la superficie. En este caso el paso de luz tiene lugar en la capa de aire.

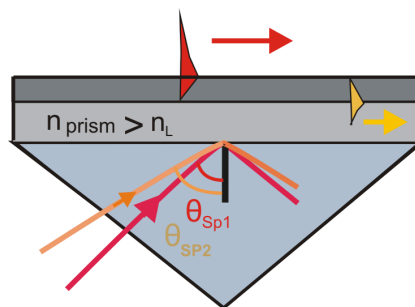


Figura 1.4: Configuración de Otto.

Por otra parte los efectos de difracción generados por una rejilla pueden satisfacer las condiciones de acoplamiento. Los órdenes de difracción de una interfaz metal-dieléctrico en forma de rejilla exhiben vectores de onda con una mayor magnitud que los de la luz incidente, y como resultado, la difracción de la luz por la rejilla metálica puede ser acoplada al SPP.

CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1. PLASMONES

Otro método de administrar una cantidad de momento extra, para el acoplamiento es aplicando el campo cercano de un dipolo [27]. La región a campo cercano es un lugar suficientemente cerca al dipolo tal que $k \cdot r < 1$ se satisface, donde k es el número de onda y r la distancia al dipolo. Para generar Plasmones de Superficie, el campo de luz debe tener componentes de campo evanescentes que coincidan con el vector de onda k_x o β como se vio en la sección anterior del Plasmón Superficial. El campo cercano de un dipolo oscilante cumple con esta característica. Pues a campo cercano la energía se transfiere de forma no radiativa y el campo eléctrico y magnético decrecen con el cuadrado o cubo de la distancia.

Capítulo 2

Plasmones de Superficie Localizados

2.1. Fundamentos de Plasmones de Superficie en Nanopartículas

2.1.1. Interacción de la luz con nanopartículas

Cuando se hace incidir luz a través de un medio que contiene nanopartículas metálicas, el campo eléctrico de la luz incidente produce una oscilación colectiva coherente de los electrones libres del metal, confinada a la extensión espacial de la nanopartícula. Cuando la frecuencia del campo aplicado es cercana a la frecuencia de oscilación colectiva de los electrones se produce el fenómeno de resonancia denominado generación de Plasmones de Superficie Localizados. El campo eléctrico generado por el gran dipolo oscilante que se forma se suma al campo de radiación externo produciendo una amplificación del campo local en regiones cercanas a la superficie de las nanopartículas.

La amplitud de oscilación no puede ser observada directamente, no obstante puede determinarse de forma indirecta. Las oscilaciones de los electrones generan un incremento en la energía cinética y electrostática relacionado con el campo eléctrico del dipolo, este incremento proviene del campo eléctrico de la luz incidente. De modo que la luz que incide debe extinguirse parcialmente cuando se produce un

CAPÍTULO 2 PLASMONES DE SUPERFICIE LOCALIZADOS

2.2. MODELOS DE ESTUDIO

Plasmón de Superficie. Así pues cuanto mayor sea la amplitud de la oscilación electrónica mayor será la extinción de luz. Los Plasmones de Superficie también pueden considerarse como un fenómeno en el cual la luz absorbida provoca que los electrones pasen de un estado base a un estado excitado, de tal forma que el espectro óptico de absorción permite detectar la generación de Plasmones de Superficie[15].

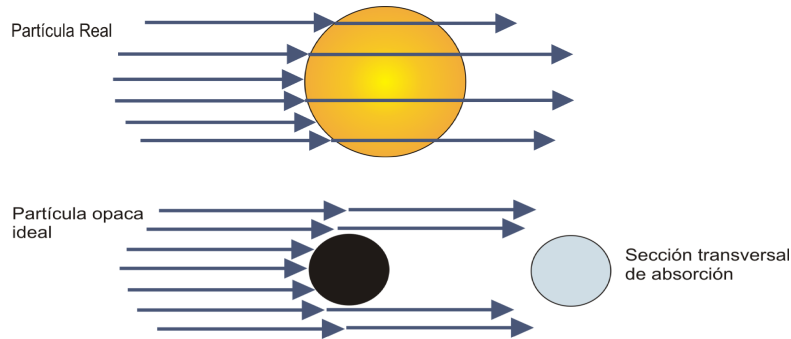


Figura 2.1: Ilustración del concepto de sección transversal de absorción.

La capacidad de absorción de la nanopartícula está dada por la *sección transversal de absorción* σ_{abs} . Clásicamente corresponde a la sección geométrica de una partícula opaca ideal que absorbe el mismo número de fotones que la partícula en estudio. Es decir la sección transversal de una nanopartícula será la mitad de su sección geométrica, si esta absorbe la mitad de fotones que llegan a su superficie. Además del proceso de absorción, la luz que interactúa con la partícula puede ser dispersada, para este proceso se define la *sección transversal de dispersión* σ_{sca} como la sección geométrica de una partícula dispersora ideal que tiene la misma capacidad de dispersión que la partícula real. La suma de las secciones transversales de absorción y dispersión se denomina *sección transversal de extinción* σ_{ext} .

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

2.2. Modelos de estudio

2.2.1. Teoría de dispersión de Mie

Para realizar un cálculo preciso de la luz absorbida y dispersada por nanopartículas debido a Plasmones de Superficie es necesario resolver las

CAPÍTULO 2 PLASMONES DE SUPERFICIE LOCALIZADOS

2.2. MODELOS DE ESTUDIO

ecuaciones de Maxwell en la región de la nanopartícula empleando las apropiadas ecuaciones de frontera. Una solución analítica puede obtenerse sólo para algunas geometrías. La teoría de Mie provee una solución exacta para nanopartículas esféricas isotrópicas y homogéneas inmersas en un medio dieléctrico homogéneo, en ella se asume que las partículas no interactúan y que la distancia entre ellas es lo suficientemente grande, tal que el campo eléctrico creado por una partícula no afecte al resto de ellas[15].

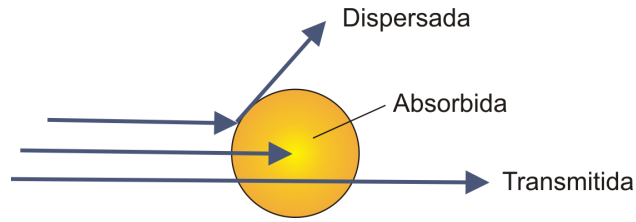


Figura 2.2: Procesos de transmisión, absorción y dispersión.

Los campos eléctrico y magnético que inciden sobre la nanopartícula pueden ser descritos por los de una onda plana monocromática, para representar un haz de luz colimado

$$\mathbf{E}_{inc} = \mathbf{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (2.2)$$

$$\mathbf{H}_{inc} = \mathbf{H}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (2.3)$$

Cuando la partícula se encuentra ausente, esta presente solo el campo incidente, en cambio cuando la luz incidente interactúa con la partícula, el campo que se genera en el medio circundante es la superposición de las ondas incidente y dispersada

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{inc} + \mathbf{E}_{sca} \quad (2.4)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{inc} + \mathbf{H}_{sca} \quad (2.5)$$

todos los campos presentes deben satisfacer las ecuaciones de Maxwell y la ecuación de onda. En particular se deben satisfacer las condiciones de frontera para los campos en el medio circundante y la nanopartícula, esto es las componentes

CAPÍTULO 2 PLASMONES DE SUPERFICIE LOCALIZADOS

2.2. MODELOS DE ESTUDIO

tangenciales de los campos deben ser continuas, las expresiones que representan esta condición son las siguientes

$$[\mathbf{E}_m - \mathbf{E}_{np}] \times \hat{n} = 0 \quad (2.6)$$

$$[\mathbf{H}_m - \mathbf{H}_{np}] \times \hat{n} = 0 \quad (2.7)$$

donde \mathbf{E}_m , \mathbf{H}_m , \mathbf{E}_{np} , \mathbf{H}_{np} son los campos eléctricos en el medio y en la nanopartícula respectivamente, y \hat{n} es el vector normal a la superficie de la partícula.

Para cuantificar la energía electromagnética que es absorbida y dispersada por la partícula, es necesario conocer la potencia de radiación incidente en la nanopartícula, que puede encontrarse a través de

$$P_{inc} = I_{inc}A \quad (2.8)$$

donde I_{inc} es el la intensidad del campo electromagnético que alcanza a la nanopartícula y A es el área transversal de la partícula. De forma análoga se definen la potencia absorbida y dispersada por la nanopartícula

$$P_{abs} = \sigma_{abs}I_{inc} \quad (2.9)$$

$$P_{sca} = \sigma_{sca}I_{inc} \quad (2.10)$$

donde σ_{abs} , σ_{sca} son las secciones transversales de absorción y dispersión, que fueron mencionadas en la sección anterior.

Si se asume que la extinción es el efecto de la reducción de potencia que recibe un detector cuando la partícula o partículas están presentes, provocados por la dispersión y la absorción, puede definirse a la potencia de extinción como

$$P_{ext} = P_{sca} + P_{abs} \quad (2.11)$$

Luego si la ecuación (2.11) es dividida por P_{inc} , se tiene que

$$\frac{P_{ext}}{P_{inc}} = \frac{P_{sca}}{P_{inc}} + \frac{P_{abs}}{P_{inc}} \quad (2.12)$$

CAPÍTULO 2 PLASMONES DE SUPERFICIE LOCALIZADOS

2.2. MODELOS DE ESTUDIO

Si se sustituyen las ecuaciones (2.9) y (2.10) en (2.12) se obtienen las siguientes expresiones

$$\frac{P_{ext}}{P_{inc}} = C_{ext} \quad (2.13)$$

$$\frac{\sigma_{sca}}{A} = \frac{P_{sca}}{P_{inc}} = C_{sca} \quad (2.14)$$

$$\frac{\sigma_{abs}}{A} = \frac{P_{abs}}{P_{inc}} = C_{abs} \quad (2.15)$$

donde C_{ext} , C_{sca} , C_{abs} son denominadas eficiencias de extinción, dispersión y absorción respectivamente.

Mie encontró que la sección transversal de extinción para una esfera inmersa en un medio dieléctrico homogéneo esta dada por

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|k^2|} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \cdot Re[a_L + b_L] \quad (2.16)$$

y la sección transversal de dispersión es

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{|k^2|} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \cdot (|a_L^2| + |b_L^2|) \quad (2.17)$$

con

$$a_L = \frac{m\Psi_L(mx) \cdot \Psi'_L(x) - \Psi'_L(mx) \cdot \Psi_L(x)}{m\Psi_L(mx) \cdot \eta'_L(x) - \Psi'_L(mx) \cdot \eta_L(x)} \quad (2.18)$$

$$b_L = \frac{\Psi_L(mx) \cdot \Psi'_L(x) - m\Psi'_L(mx) \cdot \Psi_L(x)}{\Psi_L(mx) \cdot \eta'_L(x) - m\Psi'_L(mx) \cdot \eta_L(x)} \quad (2.19)$$

donde k es el vector de onda de la luz en el medio dieléctrico, $x = |k| \cdot R$, R es el radio de la nanopartícula, $m = n/n_m$, con n y n_m los índices de refracción del metal y el dieléctrico respectivamente, Ψ_L y η_L son las funciones cilíndricas de Bessel-Riccati, Ψ'_L es la primera derivada de la función respecto a su argumento.

2.2.2. Secciones transversales de un objeto dispersor

Para realizar el cálculo de las secciones transversales de absorción, dispersión y extinción de una nanopartícula, se considera un objeto situado en un medio homogéneo al cual se le hace incidir una onda electromagnética plana monocromática, como puede observarse en la figura. Una superficie esférica S_i

CAPÍTULO 2 PLASMONES DE SUPERFICIE LOCALIZADOS

2.2. MODELOS DE ESTUDIO

imaginaria rodea a la partícula, la superficie es lo suficientemente grande tal que todos los puntos en ella satisfacen las condiciones de campo lejano.

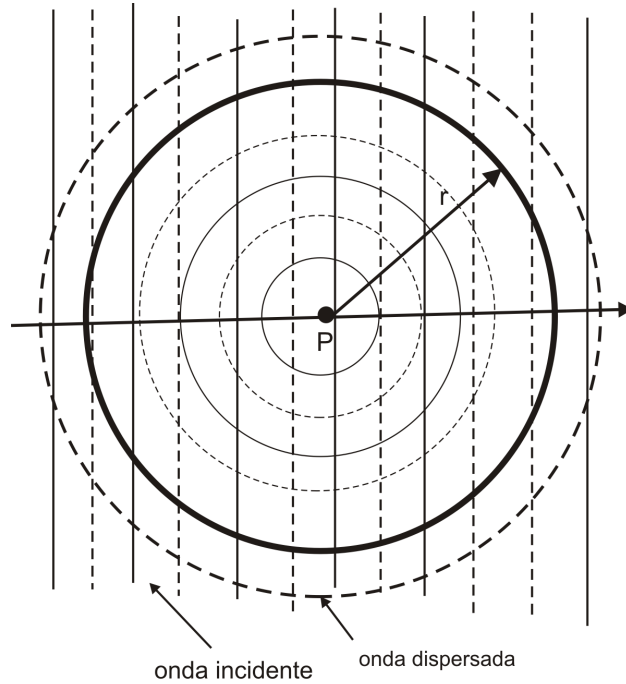


Figura 2.3: Onda incidente y dispersada por una partícula.

La onda incidente esta descrita por los campos

$$\mathbf{E}_{inc} = \mathbf{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (2.20)$$

$$\mathbf{H}_{inc} = \frac{k}{\omega \mu} \hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{E}_{inc} \quad (2.21)$$

siendo k el número de onda en el medio, ω la frecuencia angular y μ la permeabilidad magnética del medio. La dependencia temporal en las ecuaciones anteriores se ha suprimido con el único objetivo de hacer mas breves los cálculos posteriores.

El flujo de energía asociado a una onda electromagnética viene dado por el vector de Poynting, que debe ser promediado en el tiempo, debido a lo poco práctico que resulta medir su valor instantáneo a frecuencias ópticas, y que relaciona a los campos a través de

$$\langle \mathbf{S} \rangle_t = \frac{1}{2} Re[\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*] \quad (2.22)$$

CAPÍTULO 2 PLASMONES DE SUPERFICIE LOCALIZADOS
2.2. MODELOS DE ESTUDIO

donde el asterisco denota conjugación compleja.

De las ecuaciones (2.4) y (2.5) se tiene

$$\langle \mathbf{S} \rangle_t = \langle \mathbf{S}_{inc} \rangle_t + \langle \mathbf{S}_{sca} \rangle_t + \langle \mathbf{S}_{cr} \rangle_t \quad (2.23)$$

donde

$$\langle \mathbf{S}_{inc} \rangle_t = \frac{1}{2} Re[\mathbf{E}_{inc} \times \mathbf{H}_{inc}^*] \quad (2.24)$$

$$\langle \mathbf{S}_{sca} \rangle_t = \frac{1}{2} Re[\mathbf{E}_{sca} \times \mathbf{H}_{sca}^*] \quad (2.25)$$

$$\langle \mathbf{S}_{cr} \rangle_t = \frac{1}{2} Re[\mathbf{E}_{inc} \times \mathbf{H}_{sca}^* + \mathbf{E}_{sca} \times \mathbf{H}_{inc}^*] \quad (2.26)$$

el flujo de energía de la onda incidente esta representada por (2.24), la ecuación (2.25) representa el flujo de la onda dispersada. La expresión (2.26) se compone de términos cruzados que describen la porción del flujo de energía provocada por la interferencia de las dos ondas.

La energía electromagnética que absorbe la partícula de la onda incidente, esta representada por el flujo neto hacia el interior de la partícula

$$W_{abs} = - \oint_{S_i} \langle \mathbf{S} \rangle_t \cdot \hat{\mathbf{n}} dS \quad (2.27)$$

una forma alternativa de calcular W_{abs} es por medio de la densidad de la disipación de la energía en la partícula, que es descrita por [17]

$$Q_{dis} = \frac{1}{2} Re[\mathbf{J}_{tot} \cdot \mathbf{E}^* + i\omega \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}^*] \quad (2.28)$$

donde la corriente total es la superposición de las corrientes de conducción y de desplazamiento: $\mathbf{J}_{tot} = \sigma \mathbf{E} + i\omega \mathbf{D}$. La energía total absorbida se obtiene por medio de la integración de la disipación de la energía sobre el volumen de la partícula.

$$W_{abs} = \iiint_{V_p} Q_{dis} dV = \frac{1}{2} \iiint_{V_p} Re[(\sigma \mathbf{E} + i\omega \mathbf{D}) \cdot \mathbf{E}^* + i\omega \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}^*] dV \quad (2.29)$$

Empleando (2.23) se obtiene

$$W_{abs} = W_{inc} - W_{sca} + W_{cr} \quad (2.30)$$

siendo

$$W_{inc} = - \oint_{S_i} \langle \mathbf{S}_{inc} \rangle_t \cdot \hat{\mathbf{n}} dS \quad (2.31)$$

$$W_{sca} = \oint_{S_i} \langle \mathbf{S}_{sca} \rangle_t \cdot \hat{\mathbf{n}} dS = \frac{1}{2} \oint_{S_i} Re[\mathbf{E}_{sca} \times \mathbf{H}_{sca}^*] \cdot \hat{\mathbf{n}} dS \quad (2.32)$$

$$W_{cr} = - \oint_{S_i} \langle \mathbf{S}_{cr} \rangle_t \cdot \hat{\mathbf{n}} dS = -\frac{1}{2} \oint_{S_i} Re[\mathbf{E}_{inc} \times \mathbf{H}_{sca}^* + \mathbf{E}_{sca} \times \mathbf{H}_{inc}^*] \cdot \hat{\mathbf{n}} dS \quad (2.33)$$

es importante notar que W_{inc} es cero, puesto que la energía que porta la onda incidente y que fluye hacia el interior del volumen delimitado por S_i es la misma que fluye al exterior de S_i , por lo tanto (2.30) puede reescribirse como

$$W_{cr} = W_{sca} + W_{abs} \quad (2.34)$$

que es una forma de la conservación de la energía e incluye la energía de la onda dispersada, la energía absorbida por la partícula y la energía presente en la interferencia de las ondas incidente y dispersada.

Entonces la sección transversal de absorción σ_{abs} y la sección transversal de dispersión, pueden ser definidas como

$$\sigma_{sca} = \frac{W_{sca}}{I_{inc}}, \sigma_{abs} = \frac{W_{abs}}{I_{inc}} \quad (2.35)$$

con I_{inc} el flujo de energía de la onda incidente, expresado mediante la siguiente ecuación

$$I_{inc} = \frac{1}{2} c \epsilon |\mathbf{E}_{inc}|^2 \hat{\mathbf{k}} \quad (2.36)$$

donde c es la velocidad de la luz y ϵ la permitividad del medio.

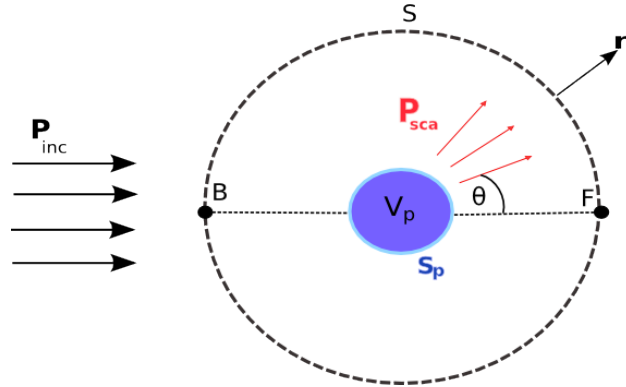


Figura 2.4: Una esfera imaginaria S encierra una partícula con volumen V_p y superficie S_p . La amplitud de dispersión se evalúa en la dirección frontal a F .

2.2.3. Teorema Óptico

El teorema óptico es una ley general en la teoría de dispersión, que relaciona la amplitud de la dispersión en dirección frontal del objeto dispersor con la sección transversal total σ_{ext} del mismo objeto. Este teorema es empleado en varios fenómenos de dispersión involucrando a ondas acústicas, ondas electromagnéticas y partículas elementales. El teorema puede ser derivado directamente por medio de un tratamiento escalar de la onda. La dispersión involucra una superposición de las ondas incidente y dispersada, como se muestra en la figura.

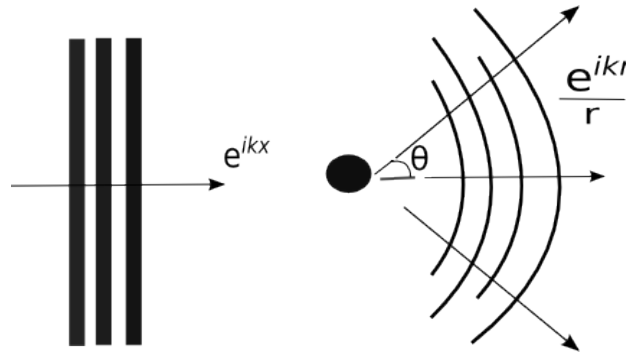


Figura 2.5: Una onda plana incidente e^{ikx} es dispersada por una partícula. A una distancia lejana la onda dispersada puede ser aproximada a una onda esférica e^{ikr}/r .

Considerese una onda plana propagándose a lo largo del eje z que es dispersada por

CAPÍTULO 2 PLASMONES DE SUPERFICIE LOCALIZADOS

2.2. MODELOS DE ESTUDIO

un objeto menor a su longitud de onda ubicado en el origen. A grandes distancias ($r \gg \lambda$) y despreciando los términos de alto orden, la amplitud de la onda puede ser escrita como [12]

$$\Psi(\mathbf{r}) \approx e^{ikx} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (2.37)$$

siendo f la amplitud de dispersión, θ el ángulo entre \mathbf{r} y el eje z denominado ángulo de dispersión, y k el número de onda. Para ángulos paraxiales cercanos al eje z ($\theta \ll 1$), puede realizarse la siguiente aproximación

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \approx z + \frac{x^2 + y^2}{2z} \quad (2.38)$$

La intensidad de energía de la onda es proporcional al cuadrado de su amplitud, que esta dado por

$$|\Psi(\mathbf{r})|^2 = 1 + f(\theta) \frac{e^{ik(r-z)}}{r} + f^*(\theta) \frac{e^{-ik(r-z)}}{r} + \frac{|f(\theta)|^2}{r^2} \quad (2.39)$$

despreciando el término $1/r^2$, empleando (2.40) y recordando que $m+m^* = 2Re[m]$ donde m es un número complejo, se obtiene la aproximación siguiente

$$|\Psi(\mathbf{r})|^2 \approx 1 + 2Re \left(\frac{f(\theta) e^{ik(x^2+y^2)/2z}}{z + (x^2 + y^2)/2z} \right) \quad (2.40)$$

Ahora consideremos la energía total absorbida por una pantalla de área $A = \pi R^2$ y que $f(\theta) = f(0)$ para simplificar el cálculo, de esta forma la energía absorbida es proporcional a

$$\int_A |\Psi(\mathbf{r})|^2 dA = \int_0^{2\pi} \phi \int_0^R \left[1 + \frac{2}{z} Re \left(f(0) e^{iks^2/2z} \right) \right] s ds \quad (2.41)$$

donde $s = (x^2 + y^2)^{1/2}$. El resultado de la integración es

$$\int_A |\Psi(\mathbf{r})|^2 dA = A - 2Re \left[\frac{f(0)}{z} \frac{2\pi z}{ik} \right] = A - \frac{4\pi}{k} Im[f(0)] \quad (2.42)$$

Es importante notar que la fracción de energía que llega a la pantalla es proporcional a πR^2 cuando la onda no es dispersada, sin embargo cuando el dispersor se halla presente la energía disminuye en una cantidad proporcional a

$$\frac{4\pi}{k} Im[f(0)]$$

que se encuentra asociada a la dispersión y absorción producida por el objeto dispersor. La conservación de la energía requiere que esto sea igual a la sección transversal de extinción

$$\sigma_{ext} = \sigma_{sca} + \sigma_{abs} = \frac{4\pi}{k} \text{Im}[f(0)] \quad (2.43)$$

2.2.4. Aproximación dipolar

La aproximación dipolar ofrece expresiones simples para el cálculo de la luz absorbida por nanopartículas metálicas con un tamaño mucho menor que la longitud de onda de la luz con que son iluminadas. Esta condición es generalmente válida para nanopartículas con un diámetro menor a los 50nm. En este caso, el campo eléctrico dentro de la nanopartícula puede ser considerado uniforme y la partícula puede ser descrito como un dipolo eléctrico. Matemáticamente, esta expresión puede desarrollarse asumiendo que x en (1.18) y (1.19) es lo suficientemente pequeño, tal que, en (1.17), podemos considerar sólo el primer término con $L = 1$.

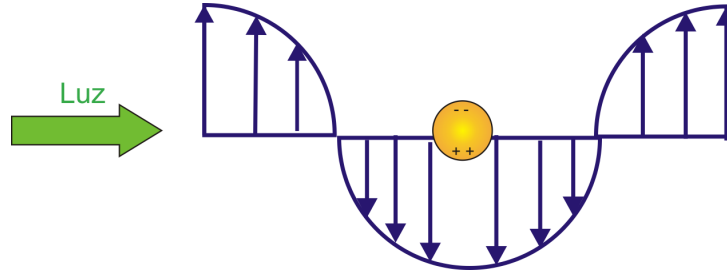


Figura 2.6: Campo eléctrico y distribución de carga en la superficie de una nanopartícula con un tamaño mucho menor a la longitud de onda de la luz incidente.

Con esta aproximación, la sección transversal de absorción es

$$\sigma_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \quad (2.44)$$

λ es la longitud de onda, ϵ_m la función dieléctrica del medio y $\epsilon_1 + i\epsilon_2$ la función dieléctrica del metal. Conforme el tamaño de las nanopartículas incrementa, la aproximación deja de ser válida, debido a que el campo eléctrico dentro de la

nanopartícula deja de ser uniforme, en tal caso, en (1.14) los términos multipolares deben ser considerados.

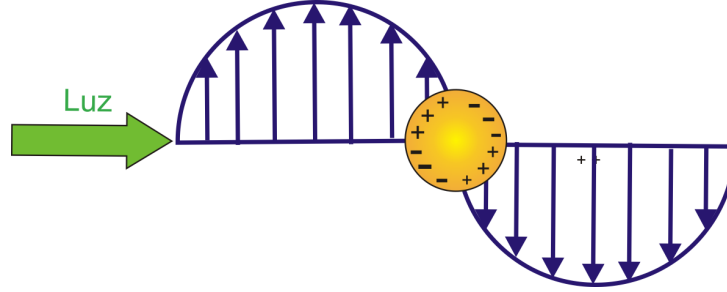


Figura 2.7: Campo eléctrico y distribución de carga en la superficie de una nanopartícula con un tamaño comparable a la longitud de onda de la luz incidente.

2.2.5. Teoría del Medio Efectivo

Un método alternativo para calcular las propiedades ópticas de nanopartículas consiste en reemplazar el sistema heterogéneo formado por las nanopartículas y el medio en el que están inmersas por un medio homogéneo con una función dieléctrica efectiva $\epsilon_{eff1} + i\epsilon_{eff2}$. Estas teorías son conocidas como *Teorías del Medio Efectivo*. Existen un gran número de estas teorías dependiendo de las condiciones exactas que son impuestas al medio homogéneo. El mejor modelo de este tipo fue desarrollada por Maxwell-Garnett [2], en él se propone reemplazar el medio dieléctrico que contiene a las nanopartículas por un material homogéneo que exhiba la misma polarización dieléctrica bajo las mismas condiciones de radiación incidente. Con esta condición, la función dieléctrica efectiva compleja es

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_m}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_m} = f \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (2.45)$$

donde f es la fracción de volumen de las inclusiones.

y la sección transversal de extinción del material es dado por

$$\alpha(cm^{-1}) = \frac{8,88 \times 10^7}{\lambda(nm)} \sqrt{-\epsilon_{1eff} \sqrt{\epsilon_{1eff}^2 + \epsilon_{2eff}^2}} \quad (2.46)$$

Para el caso de nanopartículas esféricas y aisladas, este modelo conduce al mismo resultado que la aproximación dipolar. Una ventaja del modelo de Maxwell-

Garnett es que puede ser modificado para tomar en cuenta la interacción de las partículas ó el caso de nanopartículas no esféricas.

2.2.6. Efecto de camino libre electrónico en nanopartículas

El tamaño de las partículas empleadas para la generación de Plasmones de Superficie Localizados es del orden de nanómetros, por lo que los efectos de tamaño llegan a ser muy importantes. Para partículas de orden menor o igual a 1 nm los niveles de energía del electrón son proporcionales a la cantidad de átomos que forman a la partícula y pueden considerarse discretos, como consecuencia pueden presentarse efectos cuánticos. Por otra parte Kreibig propuso un diámetro crítico d_c en el cual los efectos de tamaño cuántico pueden ser despreciados si $d > d_c$ donde d es el diámetro de la partícula. El diámetro crítico esta asociado al espacio medio de los niveles de energía y a características del material como su estructura cristalina e impurezas.

Si el diámetro de una partícula metálica es mayor a d_c la banda de conducción es casi continua como la del metal en bulto, luego el camino libre medio o la frecuencia de colisión pueden ser empleados para calcular la conductividad. El camino libre llega a ser dependiente del tamaño en partículas pequeñas provocando un aumento en la dispersión originado por la colisión de los electrones libres contra la superficie.

Cuando los Plasmones de Superficie son generados, los electrones son amortiguados en su movimiento por la colisión con los núcleos iónicos y la superficie de la partícula. La constante de amortiguamiento para el electrón esta dado por

$$\gamma = \gamma_{bulto} + \frac{v_F}{L} \tag{2.47}$$

donde $\gamma_{bulto} = 1/\tau$ con τ el tiempo de relajación descrito por el modelo de Drude, v_F es la velocidad de Fermi (velocidad de los electrones de conducción), L el camino medio libre de los electrones. El primer término de (2.47) describe el amortiguamiento debido al esparcimiento de los electrones oscilantes con los núcleos iónicos, el segundo término corresponde al esparcimiento de los electrones oscilantes con la superficie de la partícula.

La función dieléctrica medida experimentalmente para metales en bulto tiene

CAPÍTULO 2 PLASMONES DE SUPERFICIE LOCALIZADOS
2.2. MODELOS DE ESTUDIO

contribuciones de parte de los electrones ligados o interbanda y los electrones libres o intrabanda, por lo tanto la función dieléctrica puede ser escrita como

$$\epsilon_{exp} = \epsilon_{inter} + \epsilon_{intra} \quad (2.48)$$

las contribuciones de los electrones libres a ϵ_{exp} es descrita por el Modelo de Drude en (1.6).

Sin embargo necesario definir una función dieléctrica para la nanopartícula que incorpore los efectos de tamaño para una nanopartícula descritos anteriormente, esta función puede ser escrita como

$$\epsilon(\omega, a) = \epsilon_{inter} + \epsilon_{intra}^{np}(\omega, a) \quad (2.49)$$

donde ω es la frecuencia angular de la luz que incide en la partícula y a el radio de la nanopartícula, pues se considera el esparcimiento de los electrones contra la superficie de una esfera de radio a .

Empleando la expresión (2.47) se escribe la corrección intrabanda para la nanopartícula con $L = a$

$$\epsilon(\omega, a)_{intra}^{np} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau + iv_F/a)} \quad (2.50)$$

Finalmente de las ecuaciones (2.48),(2.49) en (2.50) se obtiene la función dieléctrica de la nanopartícula

$$\epsilon(\omega, a) = \epsilon(\omega)_{exp} + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau + iv_F/a)} \quad (2.51)$$

Capítulo 3

Resultados

3.1. Simulación Numérica

3.1.1. Simulación de Plasmones de Superficie Localizados

Las ecuaciones utilizadas para describir fenómenos electromagnéticos regularmente son ecuaciones en derivadas parciales (EDP). Actualmente existe gran diversidad de métodos numéricos para la resolución de EDP, uno de ellos es el Método de Elementos Finitos (FEM). Este método se caracteriza por dividir el modelo a estudiar en un número extenso de subdominios o elementos finitos con el objetivo de dar una solución aproximada al problema que se plantea. Cada subdominio es representado por un conjunto de ecuaciones del problema original, seguido de un algoritmo que combina todos los conjuntos de ecuaciones en un sistema total para un cálculo final. Por distintos métodos numéricos conocidos se encuentra la solución a partir de las condiciones iniciales del problema. La discretización del dominio es representada por una malla y se realiza un estudio para cada elemento.

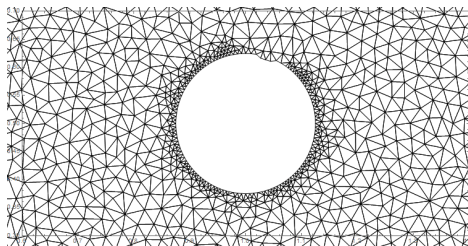


Figura 3.1: Malla generada por el FEM.

CAPÍTULO 3 RESULTADOS

3.1. SIMULACIÓN NUMÉRICA

Debido al gran desarrollo de métodos computacionales de cálculo hoy existen diferentes paquetes de software que emplean el FEM, COMSOL Multiphysics es uno de ellos. En este trabajo se emplea el método de FEM a través del software COMSOL bajo el Módulo de Radio Frecuencia y el Dominio de frecuencias para ondas electromagnéticas [17]. Se ha encontrado que FEM es una técnica adecuada para la simulación de procesos de dispersión y absorción de radiación producidas por nanopartículas [16].

Las nanopartículas de metales nobles como la Plata (Ag) y Oro (Au) poseen una gran variedad de aplicaciones debido a sus propiedades características de absorción, conocer su respuesta óptica es fundamental para el diseño de dispositivos tecnológicos. Las propiedades ópticas de dispersión para nanopartículas de Ag y Au en aire y agua fueron simuladas en 3D, en el Módulo de Radio Frecuencia.

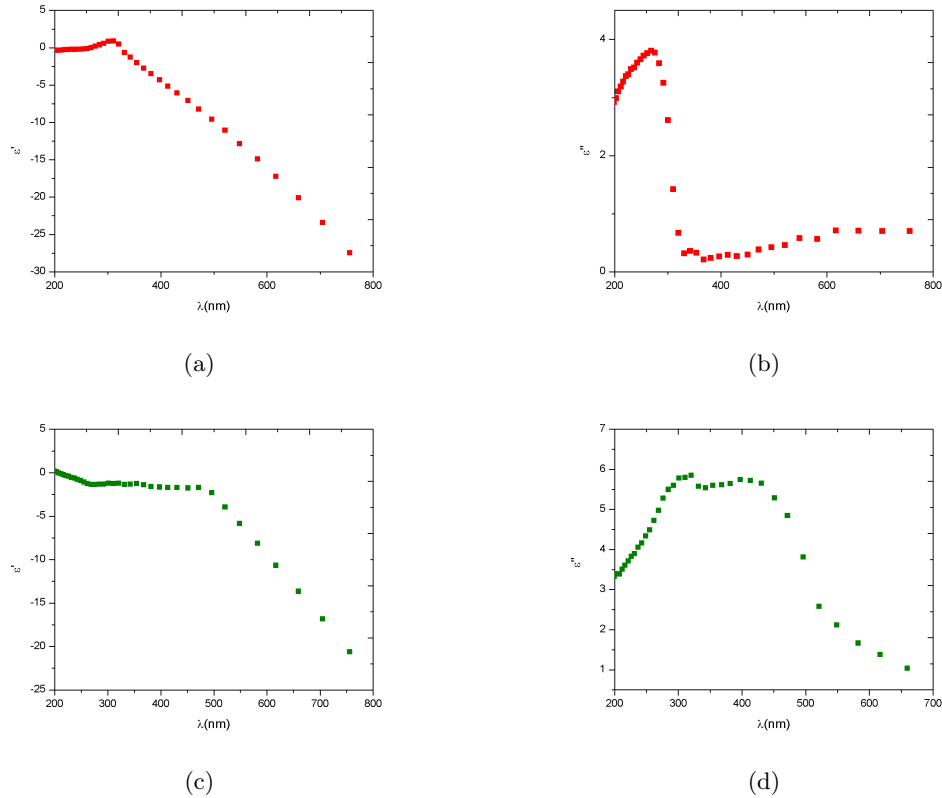


Figura 3.2: Función dieléctrica corregida para Ag y Au como función de la longitud de onda. (a) Parte real Ag. (b) Parte imaginaria Ag. (c) Parte real Au. (d) Parte imaginaria Au.

CAPÍTULO 3 RESULTADOS
3.1. SIMULACIÓN NUMÉRICA

Para simular la dispersión, absorción y la extinción producida por nanopartículas de Ag y Au de distintos diámetros se emplearon las constantes ópticas obtenidas experimentalmente por Johnson y Christy [9] y la corrección en el tamaño por la ecuación (2.54) para hallar las correspondientes funciones dieléctricas. Las cantidades físicas empleadas se muestran en la siguiente tabla.

Tabla I. Cantidades físicas para la corrección de la función dieléctrica tomadas de [27]			
Metal	tiempo de relajación (τ)	frecuencia de plasma (ω_p)	Velocidad de fermi (v_F)
Ag	$4 \times 10^{-14} \text{s}$	$1.46 \times 10^{16} \text{s}^{-1}$	$1.39 \times 10^6 \text{ m/s}$
Au	$3 \times 10^{-14} \text{s}$	$1.29 \times 10^{16} \text{s}^{-1}$	$1.40 \times 10^6 \text{ m/s}$

Definidos las propiedades del medio circundante y la función dieléctrica de la nanopartícula, se creó la geometría del problema como el de dos esferas concéntricas en donde la más pequeña representa a la nanopartícula y el volumen exterior a ella al medio, posteriormente fueron definidas las condiciones apropiadas para la simulación, se crearon las Capas Perfectamente Acopladas (PML) para delimitar la región de estudio y el dominio de la región de dispersión, así como la malla tetraedral. En la región de estudio se hace incidir una onda plana que se propaga en dirección \hat{x} y polarizada en dirección \hat{z} . Las longitudes de onda que inciden en la partícula de Au están en un rango de 400 nm a 900 nm, mientras que para la nanopartícula de Ag el rango fue de 200 nm a 600 nm. El cálculo de las eficiencias ópticas fue llevado a cabo mediante las expresiones (2.29) para la eficiencia de absorción C_{abs} , (2.32) para la eficiencia de dispersión C_{sca} , mientras que la eficiencia de extinción C_{ext} fue encontrada a través de la suma de C_{abs} y C_{sca} y el teorema óptico.

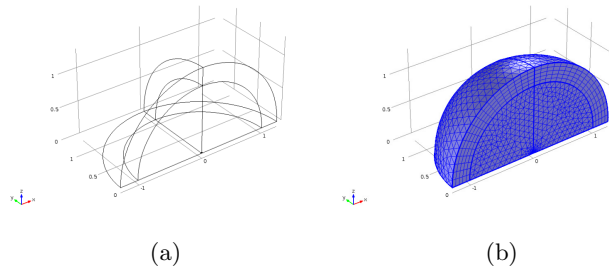


Figura 3.3: (a) Geometría de la simulación. (b) Malla creada.

3.1.2. Respuesta óptica de nanopartículas esféricas.

Primero se analizan las respuestas ópticas para nanopartículas de Au y Ag inmersas en aire $n=1.001$. Enseguida se muestran los resultados de las eficiencias de extinción, absorción y dispersión de una nanopartículas de Ag de 20 nm de diámetro, así como la distribución de campo eléctrico en las cercanías de las nanopartícula a distintas longitudes de onda.

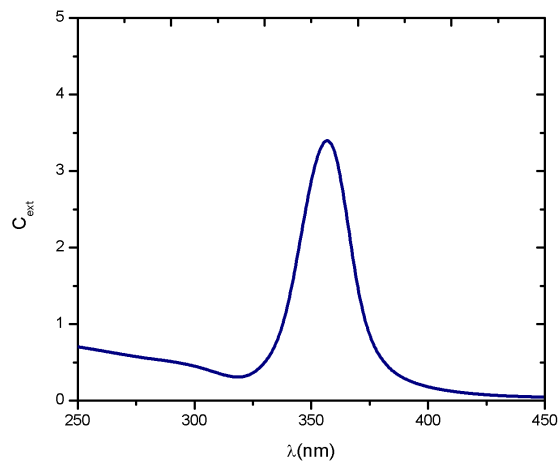


Figura 3.4: Eficiencia de extinción de una nanopartícula de Ag radio igual a 10 nm en aire.

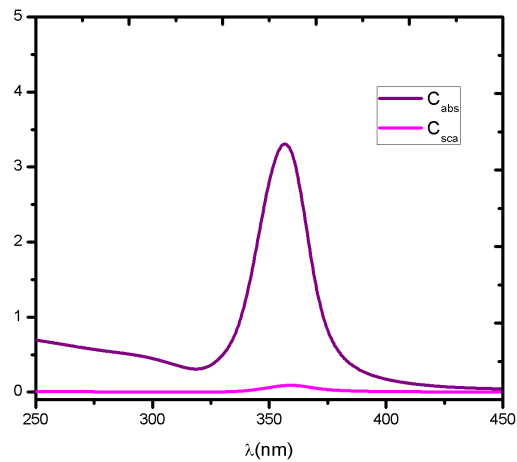


Figura 3.5: Comparación de las eficiencia extinción y absorción de una nanopartícula de Ag radio igual a 10 nm en aire.

CAPÍTULO 3 RESULTADOS

3.1. SIMULACIÓN NUMÉRICA

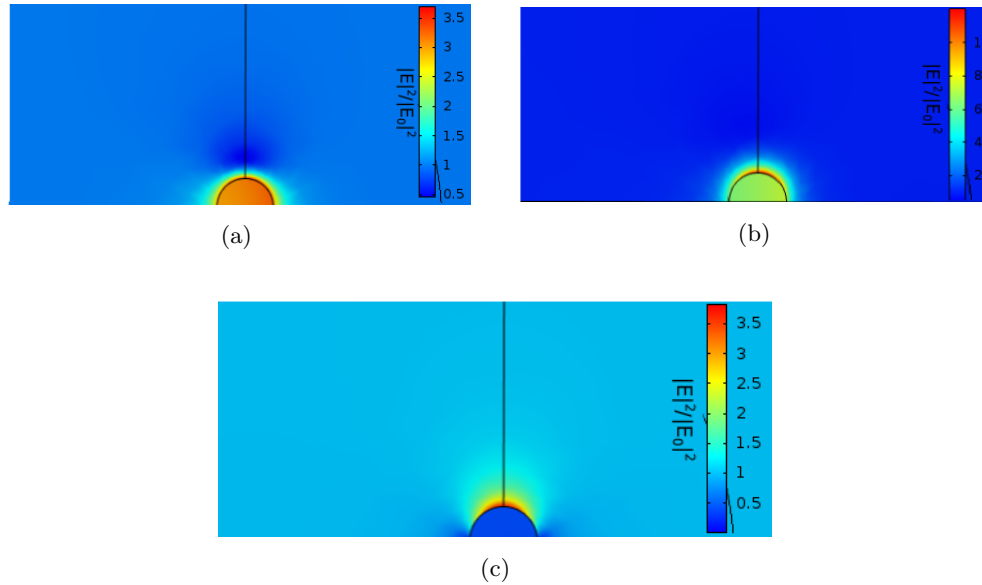


Figura 3.6: Distribución de campo eléctrico para una nanopartícula de Ag de 20 nm de diámetro en aire para diferentes longitudes de onda. (a) 340 nm. (b) 360 nm (c) 500 nm.

Todos los resultados encontrados corresponden a la respuesta óptica de una sola partícula, los cuales pueden ser aplicados a sistemas diluidos, en los que la interacción entre nanopartículas es despreciable. Para encontrar la respuesta óptica del sistema se puede multiplicar la respuesta de una sola partícula por la concentración de nanopartículas.

En la figura 3.5 se observa que el coeficiente de extinción C_{ext} es prácticamente igual al coeficiente de absorción C_{abs} y los efectos de dispersión son del orden de 10^{-1} por lo que resultan despreciables. La escala de colores en las figuras 3.6 representa el cociente de las magnitudes del campo eléctrico presente en la nanopartícula y sus cercanías y el campo eléctrico incidente. Puede observarse una distribución dipolar del campo y una intensidad mayor de este en la nanopartícula cuando $\lambda = 360$ nm, que corresponde al valor máximo encontrado en la gráfica del coeficiente de extinción.

Con el fin de conocer como cambian la absorción, dispersión y distribución del campo eléctrico para diferentes tamaños y observar si estos factores influyen en la longitud de onda a la que se presenta la resonancia Plasmónica se realizaron simulaciones variando el radio de las nanoesferas.

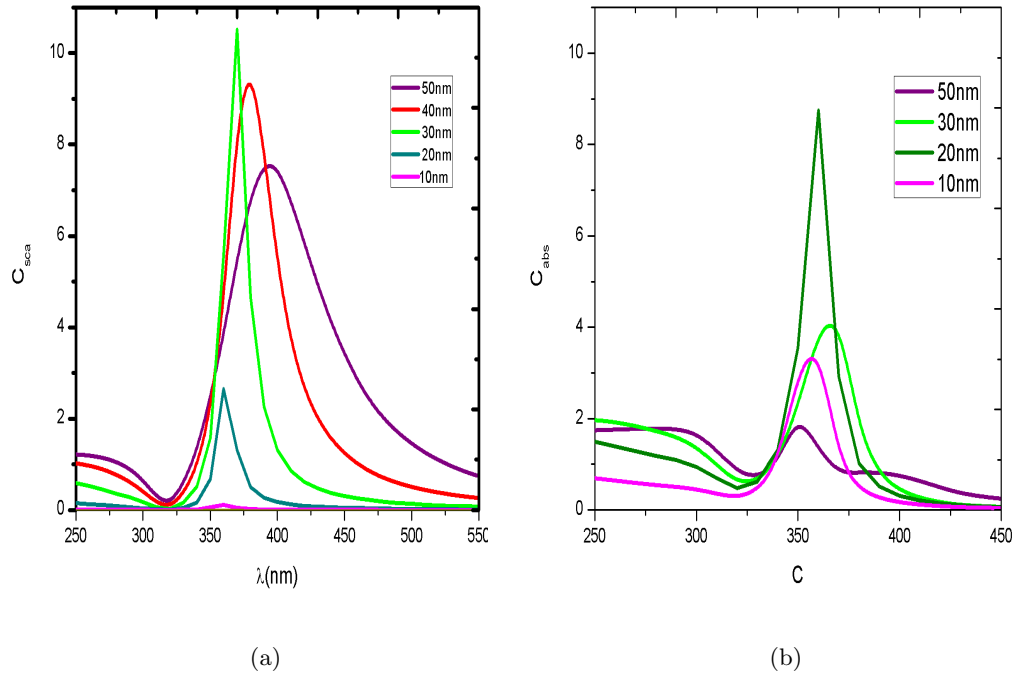


Figura 3.7: Eficiencias ópticas para nanopartículas esféricas de distintos radios (a) C_{sca} vs λ . (b) C_{abs} vs λ .

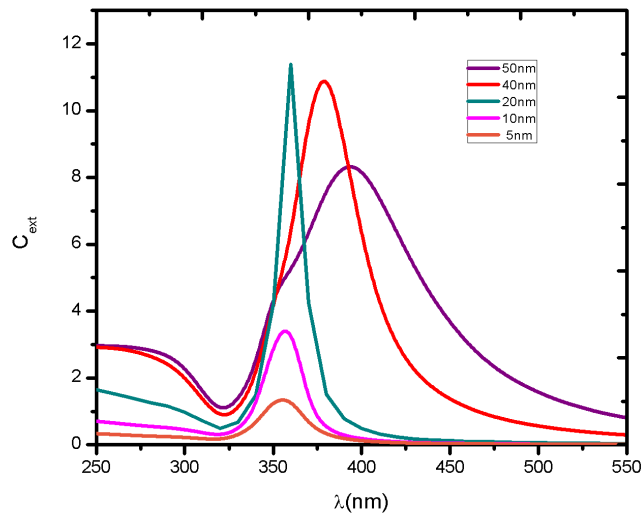
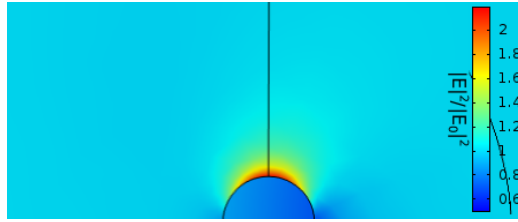
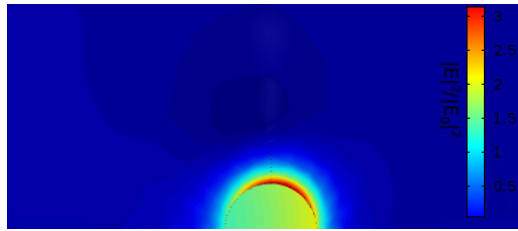


Figura 3.8: Comparación de las eficiencias de extinción C_{ext} para nanopartículas de Ag de distintos radios.

CAPÍTULO 3 RESULTADOS
3.1. SIMULACIÓN NUMÉRICA



(a) Distribución de campo eléctrico a $\lambda = 300$ nm



(b) Distribución de campo eléctrico a $\lambda = 350$ nm

Figura 3.9: Plasmones de Superficie Localizados en una nanoesfera de Ag inmersa en aire con un diámetro de 30 nm a distintas longitudes de onda.

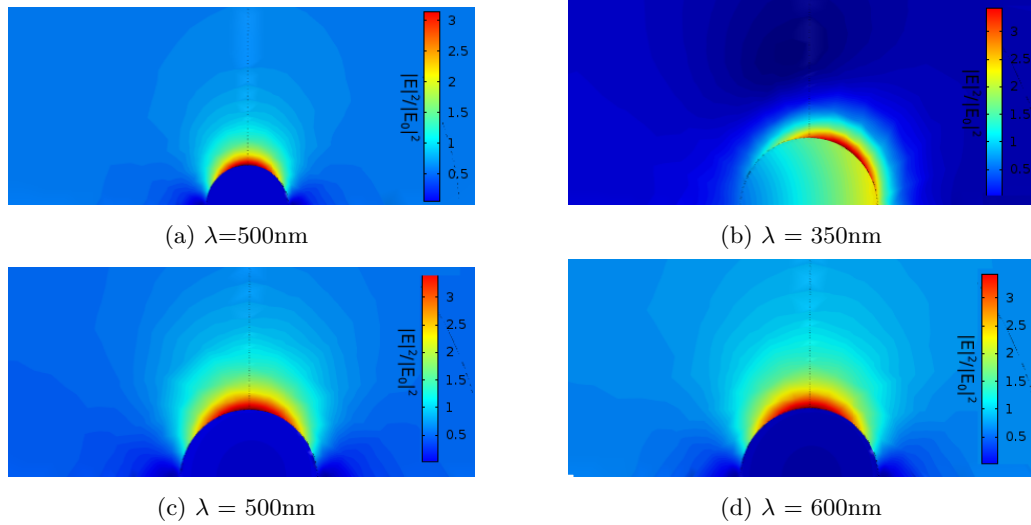


Figura 3.10: Distribución de intensidad de campo eléctrico para una nanopartícula de Plata inmersa en aire a distintas longitudes de onda de luz incidente. (a) Con un radio de 30 nm . (b), (c) y (d) Con un radio de 50 nm.

Se observa de la figura 3.7 que las nanopartículas con radios de 10 nm y 20 nm presentan una mayor capacidad de absorción que de dispersión, el caso contrario ocurre para las nanoesferas de mayor radio en los que los efectos de dispersión

CAPÍTULO 3 RESULTADOS

3.1. SIMULACIÓN NUMÉRICA

predominan. En la figura 3.8 es apreciable el corrimiento hacia el rojo del pico de plasmón conforme el tamaño de la partícula aumenta, así como su ensanchamiento, sin embargo la longitud de onda a la que se da la resonancia plasmónica esta en un rango de 350 nm y 400 nm aún por debajo del espectro visible. También es apreciable un valor mínimo en todas las curvas de extinción cercano a los 325 nm debido a que tanto la parte real e imaginaria de la función dieléctrica a esa longitud de onda tienen un valor cercano a cero como puede observarse en la figura 3.2. Mientras que las distribuciones de intensidad del campo eléctrico presentan una forma dipolar para las nanopartículas con radios de 20 nm y 30 nm a distintas longitudes de onda.

La técnica de Síntesis por Ablación Laser en Solución (LASiS) se ha revelado como un poderoso método para fabricación de nanoestructuras en distintos medios. LASiS surgió como una alternativa fiable a los métodos de reducción química tradicionales de obtención de nanopartículas de metales nobles. En este método las nanopartículas son producidas durante la condensación de una pluma de plasma formada por la ablación con un laser de una placa de metal en bulto sumergida en una solución líquida. En la figura se muestran nanopartículas obtenidas por Almendola y colaboradores [29] mediante ablación laser y los espectros de absorción para metales nobles.

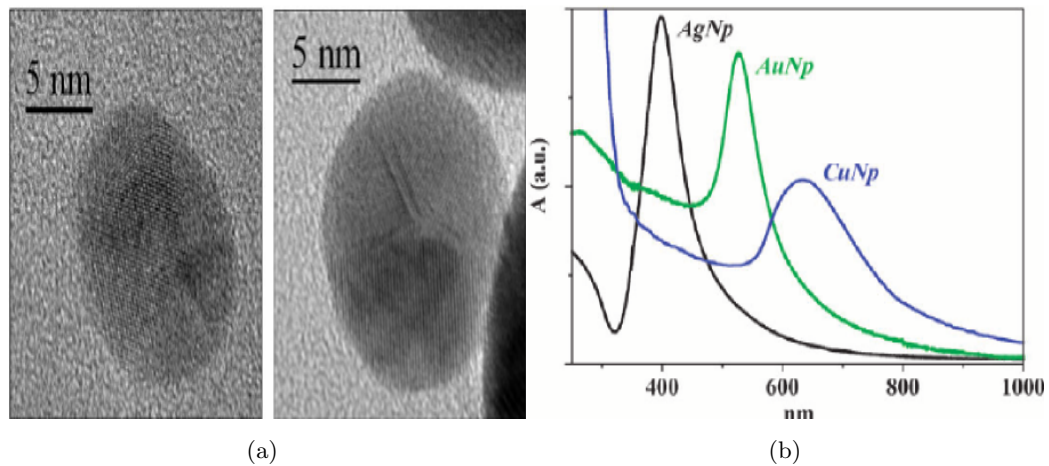


Figura 3.11: (a) Nanopartículas de Ag obtenidas por LASiS. (b) Espectro UV-vis para nanopartículas de Ag, Au y Cu para partículas con forma predominantemente esférica y del orden de 2 a 40 nm en agua [29].

CAPÍTULO 3 RESULTADOS

3.1. SIMULACIÓN NUMÉRICA

Las curvas de extinción que se obtuvieron en la simulación son muy semejantes al espectro obtenido experimentalmente, diferenciándose en la longitud de onda en que se encuentra el pico de plasmón, esto se debe a la diferencia del índice de refracción del medio en la que se encuentran las nanopartículas.

A continuación se muestran los resultados de las simulaciones para nanopartículas esféricas de Au en aire y agua.

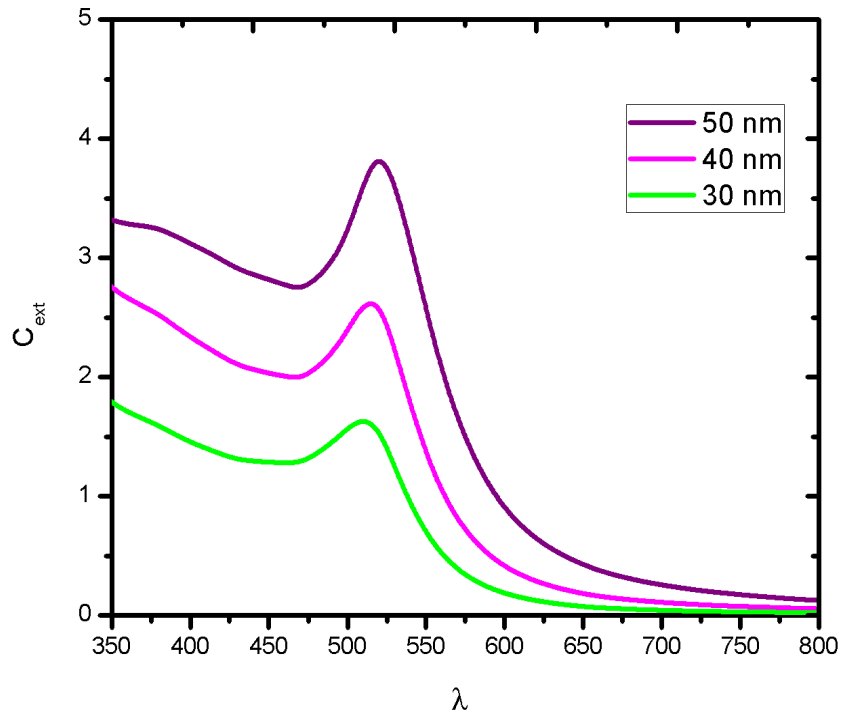


Figura 3.12: Eficiencias de extinción C_{ext} para nanopartículas de Au en aire de distintos radios.

En el caso del Oro la longitud de onda en el que se presenta el pico de Plasmón es ≈ 520 nm, de igual manera se presenta un corrimiento hacia el rojo conforme el radio de la nanopartícula crece.

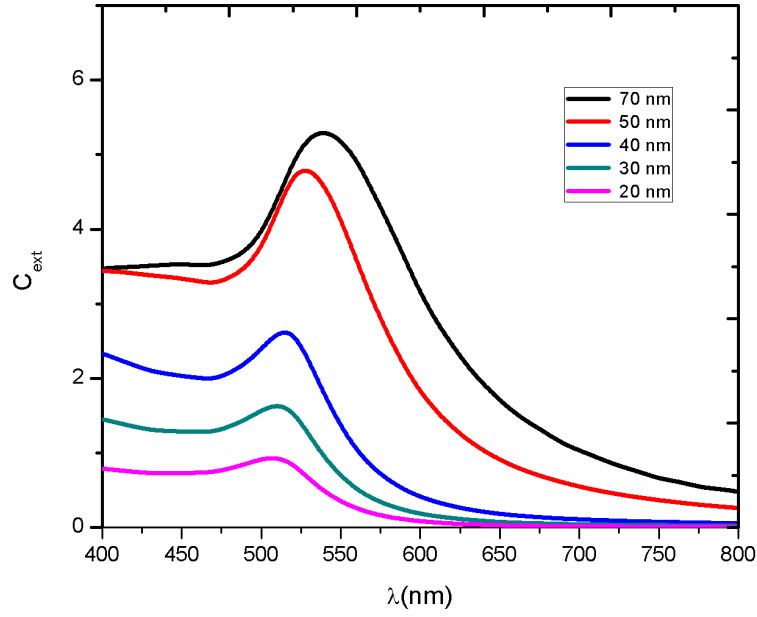


Figura 3.13: Eficiencias de extinción C_{ext} para nanopartículas de Au en agua de distintos radios.

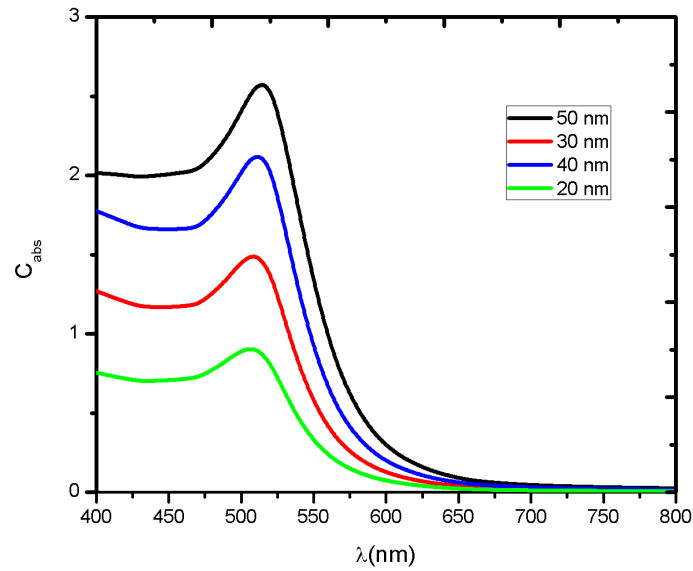


Figura 3.14: Eficiencias de absorción C_{abs} para nanopartículas de Au en agua de distintos radios.

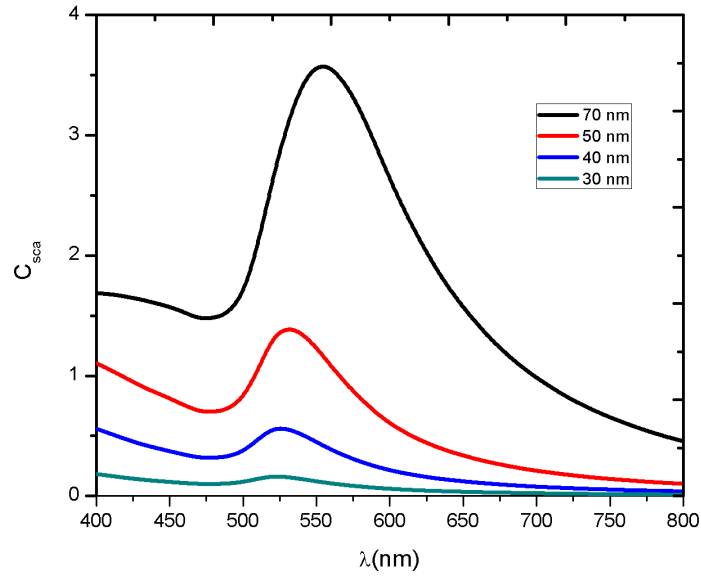


Figura 3.15: Eficiencias de dispersión C_{sca} para nanopartículas de Au en agua de distintos radios.

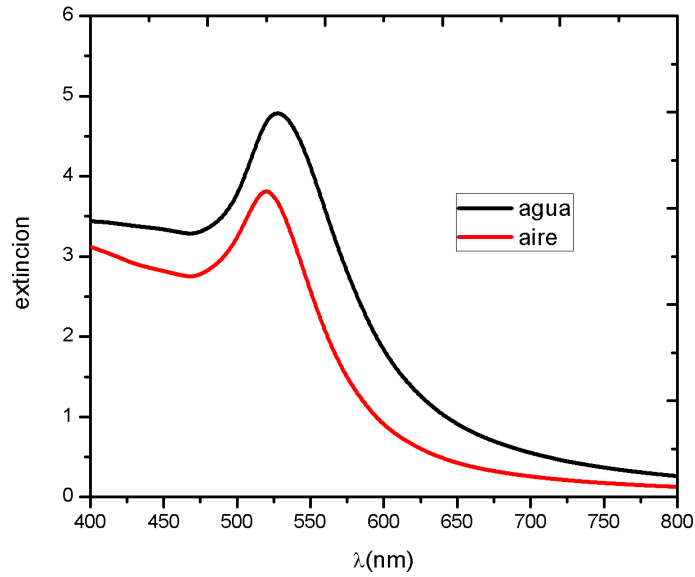


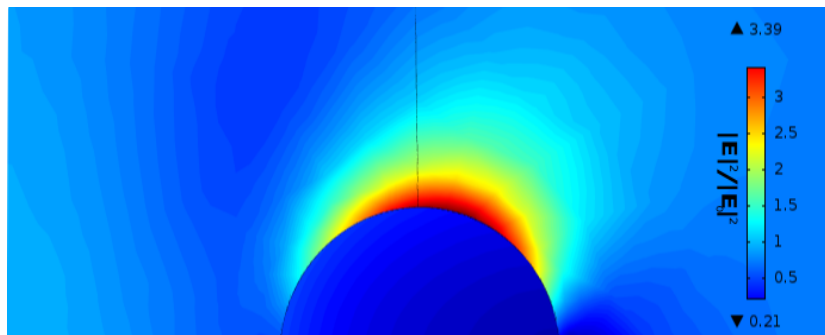
Figura 3.16: Eficiencias de extinción C_{ext} para nanopartículas de Au de 50 nm inmersas en aire y agua.

CAPÍTULO 3 RESULTADOS

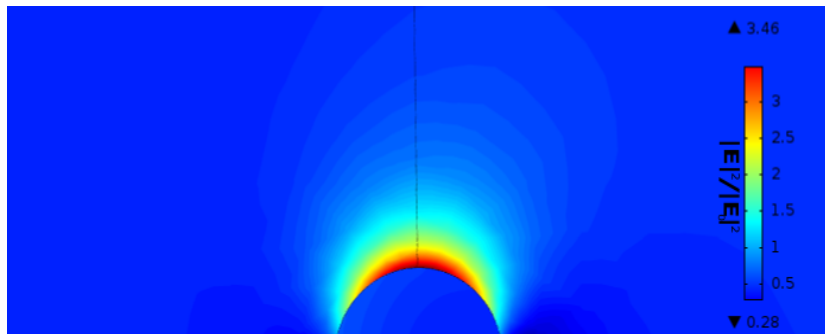
3.1. SIMULACIÓN NUMÉRICA

En el caso de las nanoesferas de Au se puede notar a través de las figuras 3.12 que para partículas con radios en 20 nm a 50 nm presentan una mayor capacidad de absorción que de dispersión. Los picos de Plasmón para las nanopartículas inmersas en aire obtenidos están en un rango de 500 nm a 525 nm y son más estrechos en comparación con los que se encontraron en agua, notándose un ligero corrimiento hacia el rojo cuando el radio crece, en cambio para las nanopartículas inmersas en agua el corrimiento hacia el rojo de la longitud de onda de resonancia como función del radio de la partícula es más notable. Se observa también en la figura 3.15 que el índice de refracción del medio circundante es un factor en el corrimiento de la longitud de onda, así como en el ensanchamiento y magnitud del pico plasmónico. El rango de longitudes de onda de resonancia se encontró entre 500 y 540 nm.

Las distribuciones de intensidad del campo eléctrico para las nanoesferas en agua se muestran en las siguientes figuras.



(a) Distribución de campo eléctrico a $\lambda = 520$ nm



(b) Distribución de campo eléctrico a $\lambda = 520$ nm

Figura 3.17: Distribuciones de intensidad de nanopartícula de Au en agua. (a) radio = 50 nm. (b) radio = 30 nm

3.1.3. Simulación de Polaritones de Plasmón de Superficie.

Una de las herramientas computacionales más comunes utilizadas en la teoría electromagnética clásica es el algoritmo del Dominio del Tiempo en Diferencias Finitas (FDTD). El método fue desarrollado por K. Yee para resolver las Ecuaciones de Maxwell. Estas ecuaciones en derivadas parciales se reemplazan por un sistema de ecuaciones en diferencias finitas. Eligiendo convenientemente los puntos en que se evalúan las componentes de los campos en estas ecuaciones, la solución al sistema de ecuaciones satisface las condiciones de frontera que involucran superficies conductoras ideales. Este método es un caso particular del método de Diferencias Finitas, que es un método estandar para la resolución de Ecuaciones en Derivadas Parciales.

FDTD es un método sencillo para implementar las ecuaciones de Maxwell para materiales lineales, no lineales, anisotrópicos, dispersivos, etc. El algoritmo FDTD permite el cálculo directo de la respuesta espectral del sistema simulado. Una sola simulación permite la observación directa de los valores a campo cercano y campo lejano de los campos electromagnéticos. Sin embargo la discretización espacial en FDTD en un sistema es llevado a cabo mediante una malla cúbica para sistemas con tres dimensiones y una malla cuadrada para sistemas en dos sistemas, lo que dificulta la simulación correcta de superficies curvas.

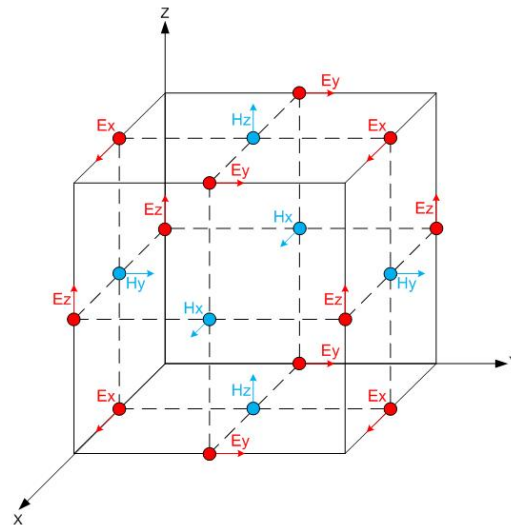


Figura 3.18: Malla de Yee empleada en el algoritmo FDTD.

CAPÍTULO 3 RESULTADOS

3.1. SIMULACIÓN NUMÉRICA

Una forma de implementar el algoritmo FDTD es a través del software de uso libre MEEP (MIT Electromagnetic Equation Propagation) que posee una amplia gama de herramientas para la simulación de fenómenos ópticos y electromagnéticos [23]. MEEP posee dos tipos de fuentes de ondas electromagnéticas responsables de la generación de los fenómenos a estudiar; una fuente emisora continua de ondas y una fuente emisora de pulsos. La primera es utilizada cuando se requiere conocer la distribución de campo eléctrico y la segunda cuando se calculan las propiedades ópticas.

En esta sección se utilizó al software MEEP para simular la generación de Polaritones de Plasmón de Superficie a campo cercano mediante el acoplamiento del campo de un dipolo eléctrico próximo a una interfaz metal-dieléctrico. En muchos experimentos de nanofotónica la fuente de luz puede ser considerada como un dipolo oscilante o un arreglo de dipolos oscilantes, ejemplo de ello son: la emisión molecular, puntos cuánticos, las resonancias de Plasmón de Superficie en nanopartículas como se vio en la sección anterior, las resonancias de Plasmón de Superficie en nanoagujeros, etc.

La configuración empleada para la simulación se muestra en la figura.

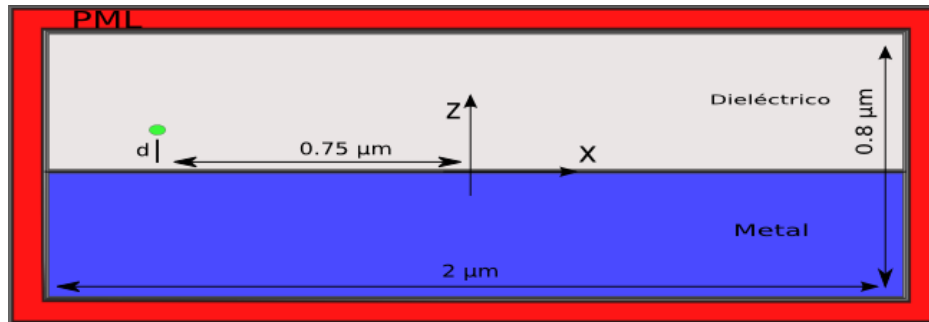


Figura 3.19: Vista de la sección transversal del modelo de estudio. La región de color rojo indica la Capa Perfectamente Acoplada (PML) que delimita la zona, el punto color verde es la fuente de ondas dipolar, d es la distancia perpendicular del dipolo a la interfaz.

El índice de refracción dieléctrico empleado en la simulación fue de $n=1.5$ semejante al de un vidrio, mientras que el metal fue Plata. La función Dieléctrica en MEEP para el metal es implementada a través del modelo de Drude-Lorentz. Las distribuciones de campo eléctrico que se muestran a continuación fueron realizadas con un dipolo oscilante con momento dipolar perpendicular a la interfaz con

CAPÍTULO 3 RESULTADOS
3.1. SIMULACIÓN NUMÉRICA

frecuencia ω , en donde ω tiene un valor de frecuencia cercano a la frecuencia de plasma ω_p para la Plata mostrado en la Tabla I. La distancia d tomo distintos valores con el objetivo observar los cambios en la distribución de campo en la interfaz y por consecuencia el acoplamiento de los Polaritones y el campo eléctrico producido por el dipolo.

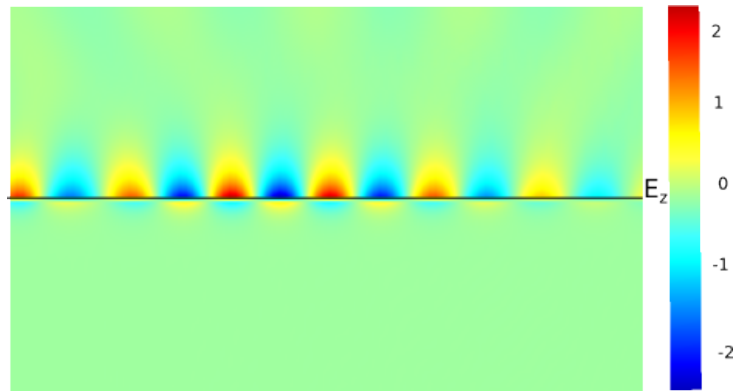


Figura 3.20: Polaritón de Plasmon de Superficie en una interfaz dieléctrico- Plata, $d = 0.1 \mu\text{m}$

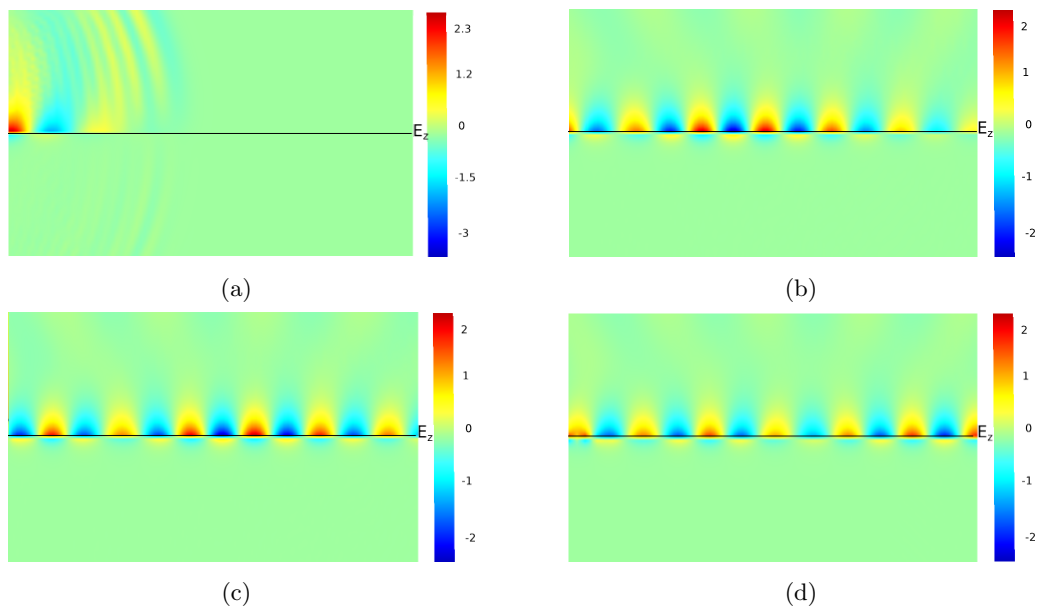


Figura 3.21: Evolución de Plasmón de Superficie en el tiempo, $d= 0.1 \mu\text{m}$

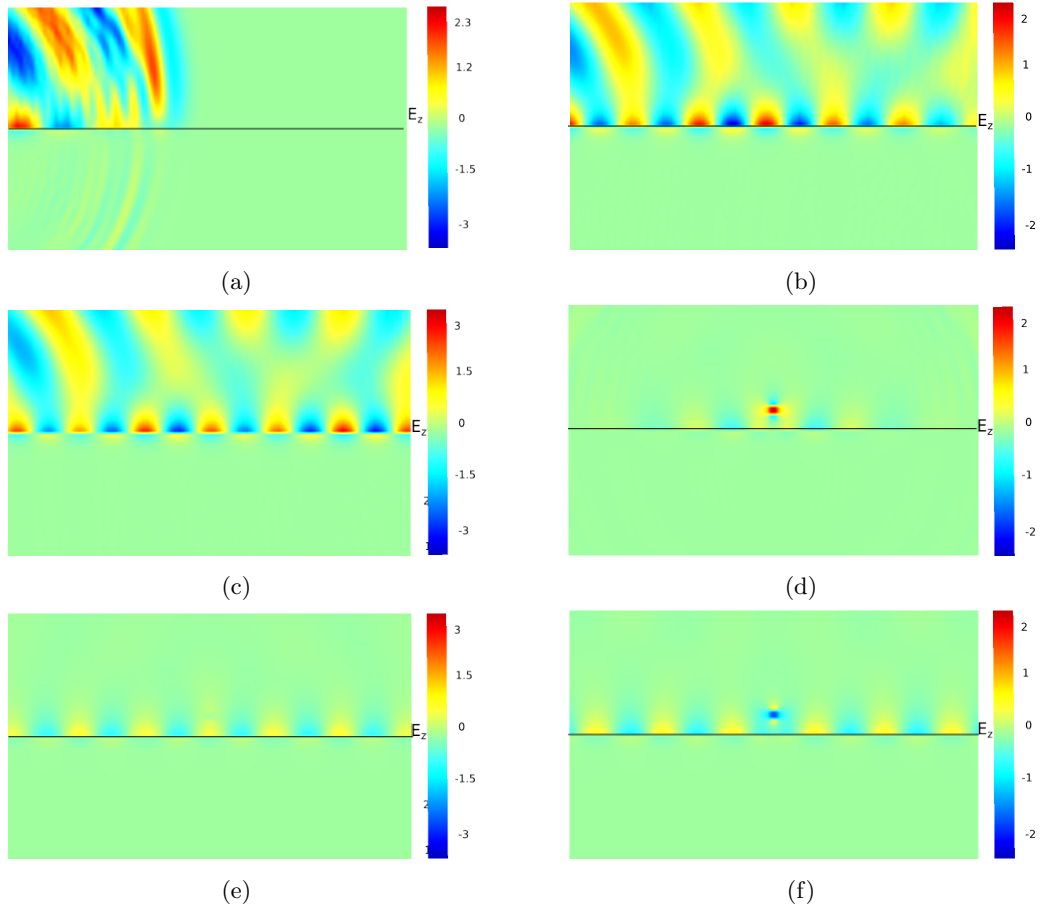


Figura 3.22: Evolución de Plasmón de Superficie en el tiempo. En (a),(b) y (c) $d=0.2 \mu\text{m}$. En (d), (e) y (f) se muestra el dipolo en la parte central del arreglo.

Capítulo 4

Conclusiones.

Pudo comprobarse la propagación de Polaritones de Plasmón de Superficie (SPPs) en un interfaz Plata Dieléctrico producidos por el acoplamiento del campo cercano de un dipolo eléctrico oscilante con una frecuencia igual a la frecuencia de plasma ubicado en la cercanía de la interfaz. Por medio del análisis matemático de las condiciones de frontera que imponen las ecuaciones de Maxwell se encontró que las expresiones para el campo eléctrico del SPP propagándose en una interfaz son semejantes a los de un campo eléctrico propagándose en una guía de ondas.

Se calcularon las respuestas ópticas de nanopartículas esféricas de distintos diámetros a partir de la función dieléctrica de plata y oro con las debidas correcciones para el camino libre medio de los electrones. Empleando el Método la teoría de dispersión de Mie y el teorema Óptico se obtuvieron las secciones de extinción, absorción y dispersión de cada una de las nanopartículas, permitiendonos conocer las longitudes de onda en el que se presenta de resonancia Plasmónica.

Se observó que para nanopartículas con diámetros menores a 30 nm los efectos de absorción son predominantes, y para partículas con un radio mayor los efectos de dispersión son mayores. La longitud de onda en la que se ubica el pico de plasmón depende del tamaño de las nanopartículas, así como del índice de refracción del medio en el que estan inmersas.

Bibliografía

- [1] Wood R W 1902 *Phil. Mag.* **4** 396
- [2] Maxwell Garnett 1904 *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **203** 385
- [3] Mie G 1908 *Ann Phys.* **25** 377
- [4] Pines D 1956 *Rev. Mod. Phys.* **28** 184
- [5] Fano U 1956 *Phys. Rev.* **28** 1202
- [6] Ritchie R H 1957 *Phys. Rev* **106** 874
- [7] Otto A 1968 *Z. Phys.* **216** 398
- [8] Kretschmann E y Raether H 1968 *Z. Naturf A* **23** 2135
- [9] Johnson P B y Christy R W 1972 *Phys. Rev B* **6** 4370
- [10] Kreibig U. 1973 *J. Phys. F: Metal Phys.* **4**
- [11] Cunningham S L, Maraudin A A y Wallis R F 1974 *Phys. Rev B* **10** 3342
- [12] Van de Hulst 1981 *Light Scattering by Small Particles* (Dover: New York)
- [13] Kreibig U, Schmitz B y Breuer H D 1987 *Phys. Rev B* **36** 5027
- [14] Maier S A 2007 *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Berlin : Springer) Cap. 2
- [15] Noguez C 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 3806
- [16] Garcia M A 2011 *J. Phys. D* **4** 3895

BIBLIOGRAFÍA
BIBLIOGRAFÍA

- [17] Crompton J, Yushanov S, Koppenhoefer K 2013 *Excerpt from the Proceedings of the 2013 Conference Comsol in Boston*
- [18] Barrera R, Noguez C, and Anda E. V. .1992 *J. Chem. Phys.* **96** 1574
- [19] Andreas L. M, Zavislan J.y Lukas Novotny.2004 *J.Opt.Soc. Am B* **21** 1210?1215
- [20] Brokmann X, Coolen L, Dahan M, and Hermier J. P 2004 *Phys. Rev. Lett.*, **93** 107403
- [21] Alaverdyan Y, Sepúlveda B, Eurenus L, Olsson E, and M. Käll 2007 *Nature Physics*, **3** 884
- [22] Berg J,Sorensen C M, Chakrabarti A. 2008 *J. Opt. Soc. Am. A* **25**
- [23] Oskooi FA, Roundy D, Ibanescu M, Bermel P Joannopoulos J.D., Johson SG 2010 *Computer Physics Communications*, 181(3) 687 ? 702.
- [24] //ab-initio.mit.edu/meep.
- [25] Zhang H., Zhang L., Xu. W 2012*J. Phys. D* **45** 113001
- [26] Wang T 2012 *Excitation électrique de plasmons de surface avec un microscope a effet tunnel* Université Paris XI Tesis Doctoral
- [27] Bharadwaj P, Bouhelier A, 2011 *Phys. Rev. Let* **106** 226802
- [28] Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D., Solid State Physics, Saunders, 1976
- [29] Amendola V, Polizzi S, M. Meneghetti 2009 *Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticle Phys. Chem. Chem. Phys.*